ISSN 2188-6679

112

JOURNAL OF TECHNOLOGICAL RESEARCHES

Society of Science and Engineering/Architecture and Environmental Design, Kanto Gakuin University

Vol. 65
March 2022

研　究　報　告

第 65 巻

関東学院大学理工／建築・環境学会

研　究　報　告

第 65 巻

（通巻112号）

目　次

CONTENTS

－研究論文－

栗　彩子, 内山　涼太, 角田　光淳, 飯田　博一, 川原　一芳: *Leuconostoc mesenteroides* 由来グリセロ糖脂質の化学構造 …… 1

板倉　誠, 友野　和哲：竹炭／カーボンナノチューブ混合基板を用いた Si 系負極材料の作製と電気化学評価 …… 7

板倉　誠, 花谷　明信, 欧　逸生, 友野　和哲：長鎖アルキルアンモニウムイオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物の被覆膜による層間金属錯体イオン脱離の抑制と光照射よる疑似容量の向上…… 13

沖口　陸, 友野　和哲：竹炭／カーボンナノチューブ混合膜上の［Co(en)$_3$］Cl_3/MnO_2による高性能キャパシタ電極の開発…… 21

堀田　智哉, 長谷川　拓未, 戸嶋　玲斗：チェーン伸び試験機の設計および製作…… 29

佐藤　遼介, 西澤　圭悟, 三和　怜央, 宮永　宜典：粒子画像流速測定法を用いた軌道面でのグリース流れの評価…… 35

高田　幹斉, 浜本　真央, 柳生　裕聖：マスク材の動的粘弾性特性を利用したマイクロブラスト加工による加工断面形状の制御…… 41

本橋　友江, 槙本　直哉：ナインタイルの必要最小裏返し手数…… 47

出雲　淳一, ｸﾞｴﾝ･ｽﾞｨ･ﾌｫﾝ, 関島　謙蔵：アラミド繊維ロープのリラクセーション試験…… 55

神戸　渡, 間庭　正晴, 山﨑　樹, 馬川　昌大, 中野　宗一郎：損傷を受けた1P 及び2P の筋かい耐力壁に対する金物による補修効果…… 63

－Research Paper－

Ayako KURI, Ryota UCHIYAMA, Kojun TSUNODA, Hirokazu IIDA, Kazuyoshi KAWAHARA: Chemical structure of glyceroglycolipids isolated from *Leuconostoc mesenteroides* …… 1

Makoto ITAKURA, Kazuaki TOMONO: Fabrication of Si-based anode materials using bamboo charcoal/carbon nanotube mixed substrate and their electrochemical evaluation …… 7

Makoto ITAKURA, Akinobu HANAYA, Itsuou OH, Kazuaki TOMONO: Inhibition of Interlayer Metal Complex Ion Desorption Using the Coated Film of Layered Manganese Oxide with Long-Chain Alkylammonium Ions as Interlayer Ions and Improvement of Pseudocapacity by Light Irradiation ……13

Riku OKIGUCHI, Kazuaki TOMONO: Development of high-performance capacitor electrodes utilizing [Co(en)$_3$]Cl_3/MnO_2 on a bamboo charcoal/carbon nanotube film ……21

Tomoya HOTTA, Takumi HASEGAWA, Akito TOJIMA: Design and Manufacture of Chain Elongation Experimental Device ……29

Ryosuke SATO, Keigo NISHIZAWA, Reo MIWA, Norifumi MIYANAGA: Evaluation of Grease Flow on Raceway using Particle Image Velocimetry……35

Mikinari TAKADA, Mao HAMAMOTO, Hiromasa YAGYU: Processing Cross-sectional Shape Control of Micropowder Blasting using Dynamic Viscoelasticity of Mask ……41

Tomoe MOTOHASHI, Naoya MAKIMOTO: Minimum required number of turns for "Nine Tiles"……47

Junichi IZUMO, Nguyen Duy PHONG, Kenzo SEKIJIMA: Relaxation Test of Aramid Fiber Rope ……55

Wataru KAMBE, Masaharu MANIWA, Tatsuki YAMAZAKI, Akihiro UMAKAWA, Soichiro NAKANO: REPAIR EFFECT USING HARDWARE ON DAMAGED BEARING WALLS ……63

神戸　渡，井道　裕史，野田　康信，鈴木　賢人：集成材と単板積層材を用いた塑性座屈強度の評価方法に関する検討…… 71

Wataru KAMBE, Hirofumi IDO, Yasunobu NODA, Kento SUZUKI: A STUDY ON EVALUATION METHOD FOR PLASTIC BUCKLING STRENGTH OF GLULAM AND LVL ……71

－技術論文－

武井　吾論，堀田　智哉，水野　泰輔：食品機械用潤滑剤開発のための小型ボールオンディスク試験機の製作…… 77

－Technical Paper－

Asato TAKEI, Tomoya HOTTA, Taisuke MIZUNO: Design and Manufacture of Small Ball-on-Disk Tester for Developing Lubricants Used in Food Machinery ……77

理工 / 建築・環境学会「研究報告」投稿規程…… 83

Leuconostoc mesenteroides 由来グリセロ糖脂質の化学構造

栗　　彩　子*
内　山　涼　太**
角　田　光　淳***
飯　田　博　一**
川　原　一　芳**

Chemical structure of glyceroglycolipids isolated from *Leuconostoc mesenteroides*

by

Ayako KURI
Ryota UCHIYAMA
Kojun TSUNODA
Hirokazu IIDA
Kazuyoshi KAWAHARA

要　旨

乳酸菌の一菌種である *Leuconostoc mesenteroides* と，柑橘類より分離され *L. mesenteroides* と仮同定されている菌株 SKA0020からグリセロ糖脂質（GGL）を抽出し分析した．GGL-1および GGL-2と命名された２種類の GGL を薄層クロマトグラフィーで精製し，ガスクロマトグラフィー，MALDI-TOF マススペクトロメトリー，および^{1}H NMR により化学構造を解析した．２つの GGL は共にパルミチン酸，オレイン酸，およびラクトバシル酸を主要な脂肪酸として有しており，糖成分としてはグルコースのみが含まれていた．１次元および２次元^{1}H NMR により，両菌から得られた GGL の基本構造は，脂肪酸組成の違いを除いては同一であることがわかった．これらの分析データから GGL-1はα-Glc- ジアシルグリセロール（DAG），GGL-2はα-Glc-（1→2）-α-Glc-DAG と同定された．本研究の結果から，分離株 SKA0020は分類学的に *L. mesenteroides* に極めて近縁であることが示唆された．

Abstract

Glyceroglycolipids (GGLs) were extracted from *Leuconostoc mesenteroides*, one of members of lactic acid bacteria, and a strain SKA0020 isolated from citrus fruit and temporary identified as *L. mesenteroides*. Two GGLs contained in these bacteria, designated GGL-1 and GGL-2, were purified by thin-layer chromatography, and their chemical structure was analyzed by gas-liquid chromatography, MALDI-TOF mass spectrometry, and ^{1}H NMR. Both GGLs contained palmitic acid, oleic acid, and lactobacillic acid as major fatty acids, and glucose as a sole sugar component. 1D and 2D ^{1}H NMR revealed that basic structures of GGLs from both bacteria were identical with only difference of fatty acid composition. From these analytical data GGL-1 was identified as α-Glc-diacylglycerol (DAG) and GGL-2 as α-Glc -(1→2)-α-Glc-DAG. The results in the present study suggested the close taxonomical relationship between *L. mesenteroides* and the isolate SKA0020.

* 関東学院大学大学院・工学研究科・総合工学専攻 ** 関東学院大学・理工学部・理工学科・生命学系
*** 関東学院大学・機能性食品科学研究所

2021 年 12 月 21 日受理

１．緒言

細菌の細胞質膜は他の生物と同様に，負電荷を有するグリセロリン脂質の二重膜から構成されているが，それに加えて中性の極性脂質であるグリセロ糖脂質（GGL）が主要な構成脂質として含まれる場合が多い[1]．GGL の基本構造はグリセロールの２つの水酸基に飽和脂肪酸あるいは不飽和脂肪酸などの脂肪酸がエステル結合したジアシルグリセロールに，残りの水酸基を介してグリコシド結合した糖から成っている．糖成分は多くの場合グルコース（Glc）などのヘキソースであるが，グルクロン酸などの酸性糖が結合し，酸性 GGL となる場合も見られる[2]．GGL に含まれるヘキソースの種類と個数（糖鎖長）は分類学的特徴を反映している場合が多いため，細菌の重要な分類学的指標となり得ると考えられる．

我々はヨーグルト製造に使用可能な新規植物性乳酸菌の分離を試みる過程で，大豆由来成分を利用した培地を用いて，柑橘類から3株の乳酸産生菌を分離することに成功し，16S リボソーム RNA 遺伝子の塩基配列解析から，これらの分離株を *Leuconostoc mesenteroides*（SKA0020株，SKA0021株）および *Lactiplantibacillus plantarum*（SKA0024株）と仮同定した[3), 4)]．しかし最終的な同定のためにはさらに分類学的性状を調べる必要があるため，現在分析を進めているところである．そのような研究の一環として，分離株および仮同定された菌種の基準株の GGL についても解析と比較を行っている．そこで本研究では，分離株 SKA0020と *Leuconostoc mesenteroides* 基準株の GGL の単離と化学構造解析を行い，両者を比較した．

乳酸菌のうち，旧来の乳酸桿菌である *Lactobacillus* に分類され，現在はいくつかの新属に再分類された菌群[5]ではGGL の糖鎖部分が α-Gal-(1→2)-α-Glc の二糖を含むものが多くみられるのに対し，*Enterococcus* 属菌種，*Lactococcus* 属菌種などの球菌では α-Glc-(1→2)-α-Glc の Glc のみから成る二糖を含んでいることが報告されている[6), 7)]．*Leuconostoc mesenteroides* は発酵食品などから分離されるヘテロ乳酸発酵を行う乳酸球菌として知られているが[8]，本菌の GGL の化学構造についてはこれまでにあまり報告がないため，上記の一般則に従う結果が得られるか否かについても興味が持たれた．

２．材料と方法

２－１　使用菌株と培養

本研究には *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *dextranicum* NBRC 100495^T および分離株である SKA0020株を使用した．培地には Lactobacilli MRS Broth（Becton, Dickinson and Company, Sparks, MD, USA）を用いて，30℃で24時間振とう培養（1L の三角フラスコに250 mL の液体培地を入れて80 cycle/min で振とう培養）した．培養後，105℃，10 min の加熱により殺菌し，集菌の後に蒸留水で一度洗浄し，凍結乾燥し，乾燥菌体を得た．

２－２　GGL の抽出と精製

乾燥菌体からクロロホルム／メタノール（C/M）（2：1, v/v）を用いて菌体脂質を抽出した．この粗抽出画分を薄層クロマトグラフィー（TLC）で精製した．TLC プレートには Silica gel 60 F254（20 cm ×20 cm，アルミニウムシート）（Merck，Darmstadt，Germany）を用いた．展開溶媒には C/M/H_2O（20：9：1，v/v/v）を用い，展開後，一部を切り取り，硫酸を噴霧して加熱することにより発色させて，GGL に相当する部分を削り取り抽出した．グリセロリン脂質の混入が認められる画分については，DEAE-cellulose の小カラム（パスツールピペットを利用して作製，カラム長5 cm）に通してカラムに吸着させた後に C/M（2：1，v/v）で溶出した．溶出物の TLC 分析には，精製時と同様の展開溶媒と検出法を用いた．

２－３　脂肪酸分析

脂肪酸の分析には MIDI 法[9]を用いた．乾固した GGL にアルカリけん化液（3 g NaOH, 10 mL H_2O, 10 mL メタノール）を1 mL 加え，100℃, 30 min 加熱した後，メチル化試薬（52 mL 6 M HCl，44 mL メタノール）を2 mL 加え，80℃，10 min 加熱した．その後，ヘキサン /tert- ブチルメチルエーテル（1：1, v/v）で抽出し，洗浄液（1.2% NaOH）で中和して，濃縮，脱水した後にガスクロマトグラフィーによる分析に供した．分析にはキャピラリーカラム（CBP1，25 m, Shimadzu）を装着した GC-2014s（Shimadzu）を用いた．

２－４　中性糖分析

GGL を0.1 M HCl で100℃，48 h 加水分解し，遊離した糖を $NaBH_4$で還元し（室温，3 h），糖アルコールにした．これを無水酢酸 / ピリジン（1:1, v/v）でアセチル化（100℃，30 min）し，無水酢酸を減圧乾固により完全に除いた後に，溶媒に溶かし，脂肪酸分析と同様にガスクロマトグラフィーにより分析した．

２－５　質量分析

GGL の分子量は Matrix Assisted Laser Desorption/ionization Time of Flight Mass Spectrometry（MALDI-TOF MS）（AXIMA-CFR plus, Shimadzu）により測定した．GGL を試料用金属プレート上で乾固し，マトリックス（2,5-dihydroxybenzoic acid）を重層して乾燥させた後にレーザーを照射した．分析は reflectron mode で行い，陽イオンを検出した．

２－６　NMR 分析

GGL の糖鎖構造を核磁気共鳴（NMR）により分析した．分析には JNM-ECX 500II（500 MHz, JEOL RESONANCE）を用い，試料を $CDCl_3$/CD_3OD（2：1，v/v）に溶解した後，室温で１次元および２次元 ^{1}H NMR（^{1}H-^{1}H COSY）を測定した．

3．結果

3－1　GGL の分析と精製

乾燥菌体からの粗抽出物を TLC で分析した結果，**Fig.1**のレーン１とレーン４に示したように，Rf 値0.71と0.57の位置に，硫酸による発色が比較的早く，糖を含むと推定されるスポットが検出された．そこでこれらをそれぞれ GGL-1，GGL-2として，20 cm ×20 cm の TLC プレートを２枚使用して，それぞれの脂質を精製した．GGL-1については，精製後も**Fig.1**（レーン１，４）で GGL-1の近傍に見られる他の脂質の混入が避けられなかったため，さらに DEAE-cellulose を用いて精製することにより，比較的精製度の高い画分を得ることができた（**Fig.1**，レーン２，５）．**Fig.1**に見られるように *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T} と SKA0020には同一の Rf 値を示す脂質が検出されており，TLC 分析では違いが認められなかった．

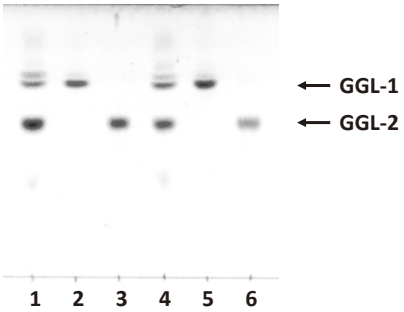


Fig.1　Thin-layer chromatography of GGLs extracted from *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T} and an isolate SKA0020 Lanes 1, crude extract from NBRC 100495^{T}; 2, purified GGL-1 from NBRC 100495^{T}; 3, purified GGL-2 from NBRC 100495^{T}; 4, crude extract from SKA0020; 5, purified GGL-1 from SKA0020; 6, purified GGL-2 from SKA0020.

3－2　成分分析

精製された GGL について，脂肪酸と中性糖の分析を行った．**Table 1**に示したように，*L. mesenteroides* NBRC 100495^{T} の GGL についてはパルミチン酸（$C_{16:0}$）および11，12-methylene-C_{18}（11位と12位の間にシクロプロパン環を有する炭素数19のシクロプロパン酸，**Fig.2～5**では C_{19cycl} と表し記載した．）が最も多量に検出された．11，12-methylene-C_{18}は乳酸菌に特有の脂肪酸という意味でラクトバシル酸と呼ばれている脂肪酸である．SKA0020株の GGL についても同様の脂肪酸が多量に検出されたが，NBRC 100495^{T} 株に比べてオレイン酸（Δ^{9}-$C_{18:1}$）の比率が高いという特徴が見られた．一方，中性糖に関してはいずれの GGL 画分にも Glc のみが検出された．脂肪酸の総量と Glc の量を比較したところ，両菌株とも GGL-1については脂肪酸が Glc の２倍～３倍検出されたのに対して，GGL-2については等量よりも少し脂肪酸が多いという結果が得られた．

3－3　質量分析による分子種の検討

質量分析の結果を**Fig.2**から**Fig.5**に示した．**Fig.2**および**Fig.3**で示されたように，*L. mesenteroides* NBRC 100495^{T} の GGL-1および GGL-2には主要ピーク（GGL-1は m/z 793.32，GGL-2は m/z 955.20）が検出された．これらのピークを Na が付加したものと仮定すると，これらの主要ピークの DAG 部分には $C_{16:0}$および11，12-methylene-C_{18}が結合している（図中，M_2で表した脂肪酸の組合せ）と推定された．一方，SKA0020株の GGL の場合はピークが分散しており（**Fig.4**および**Fig.5**），その中でも $[M_1+Na]^{+}$ で示した m/z 779.16および m/z 941.09が最も強く，続いて $[M_2+Na]^{+}$ で示したピークが強く検出された．分子量から M_1は DAG 部分が $C_{16:0}$と $C_{18:1}$の組合せと推定され，**Table 1**の脂肪酸組成の結果と対応していることがわかった．

Table1　Fatty acid and sugar composition of purified GGL preparations

Component	NBRC 100495^{T}		SKA0020	
	GGL-1	GGL-2	GGL-1	GGL-2
Fatty acid				
Δ^{9}-$C_{16:1}$	0.01a	0.05	0.01	0.04
$C_{16:0}$	0.12	0.24	0.06	0.19
Δ^{9}-$C_{18:1}$	0.07	0.05	0.05	0.10
Δ^{11}-$C_{18:1}$	0.01	0.01	0.01	0.02
9,10-methylene-C_{18}	0.06	0.08	0.02	0.04
11,12-methylene-C_{18}	0.09	0.31	0.02	0.08
Total fatty acid	0.36	0.74	0.17	0.47
Hexose				
Glucose	0.13	0.66	0.07	0.38

a; All values are expressed in μmol/mg GGL preparation.

Abbreviations：Δ^{9}-$C_{16:1}$, palmitoleic acid；$C_{16:0}$, palmitic acid；Δ^{9}-$C_{18:1}$, oleic acid；Δ^{11}-$C_{18:1}$, *cis*-vaccenic acid; 9,10-methylene-C_{18}, 9,10-methylene-octadecanoic acid; 11,12-methylene-C_{18}, 11,12-methylene-octadecanoic acid (lactobacillic acid).

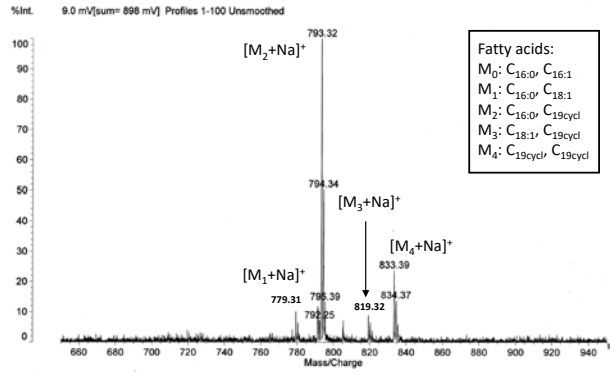


Fig.2　MALDI-TOF mass spectrum of GGL-1 from *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T}

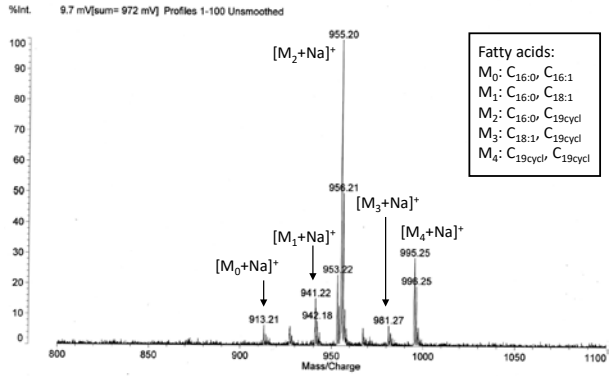


Fig.3　MALDI-TOF mass spectrum of GGL-2 from *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T}

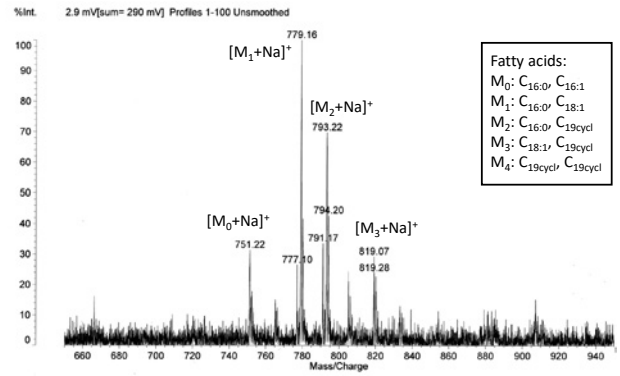


Fig.4　MALDI-TOF mass spectrum of GGL-1 from SKA0020

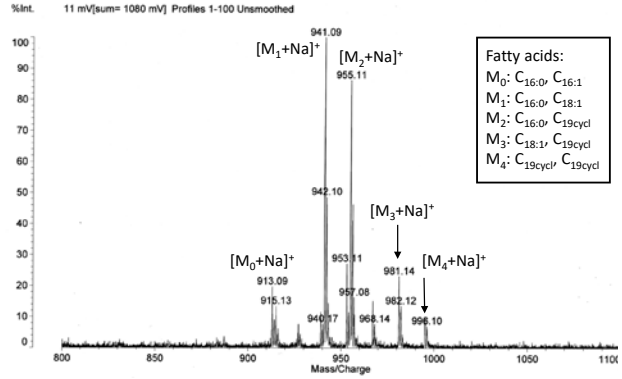


Fig.5　MALDI-TOF mass spectrum of GGL-2 from SKA0020

3－4　NMR 分析による構造解析

両菌の 2 種類の GGL について，それぞれ 1 次元の^{1}H NMR を測定したところ，両菌ともに GGL-1には約4.8 ppm の位置に 2 重線のシグナルが検出されたのに対して，GGL-2については4.9 ppm から5.0 ppm の間に 2 本の 2 重線が観察され，これらは Glc の 1 位のアノマープロトン（H-1）によるものと考えられた．両菌の GGL から得られたスペクトルはほぼ同一だったため，**Fig. 6**および**Fig. 7**に *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T} の GGL-1および GGL-2から得られたデータのみを示した．これらの結果から，GGL-1には Glc が 1 分子，GGL-2には Glc が 2 分子含まれると推定された．上記のアノマープロトンに由来するシグナルの化学シフト値ならびに結合定数を **Table 2**にまとめた．結合定数はいずれも3.5 Hz から4.0 Hz であり，これらの値から GGL に含まれる Glc は全て α アノマーであることが明らかになった．なお，得られたスペクトルには脂肪酸のシクロプロパン環や二重結合のプロトンに由来すると推定されるシグナルも観察された．

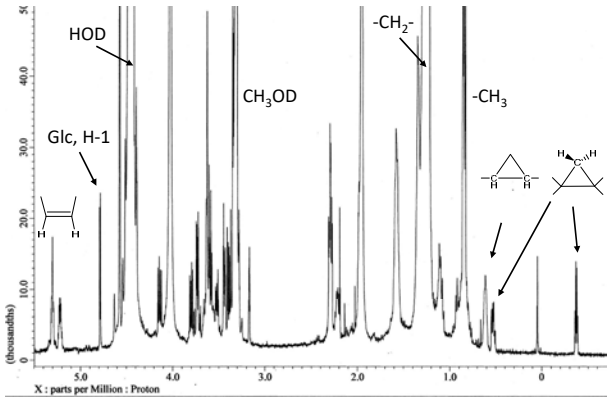


Fig.6　^{1}H NMR spectrum of GGL-1 from *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T}

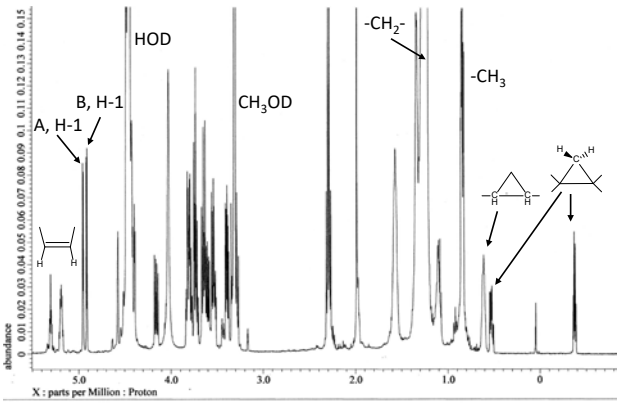


Fig.7　^{1}H NMR spectrum of GGL-2 from *L. mesenteroides* NBRC 100495^{T}

Table2 Chemical shift values and coupling constants of H-1 protons of sugar components

Bacterial strain and GGL	NBRC 100495^T			SKA0020		
	GGL-1	GGL-2		GGL-1	GGL-2	
		A	B		A	B
Chemical shift value (ppm)	4.786	4.954	4.914	4.786	4.954	4.914
Coupling constant (Hz)	4.0	3.5	3.5	4.0	3.5	4.0

次に，*L. mesenteroides* NBRC 100495^T の GGL-2を用いて，^{1}H-^{1}H COSY を測定した．その結果，Fig.8に示したように２本の H-1シグナル（A，B）に対応したクロスピークが検出され，これらは Glc の H-1と H-2（２位のプロトン）とのカップリングによるものと考えられた．このクロスピークから推定される A の Glc の H-2は B の Glc の H-2よりも低磁場側にシフトしているため，A が2位に置換基をもつ Glc 由来であり，B が非還元末端の Glc 由来であると決定することができた．

４．考察

本研究では *L. mesenteroides* NBRC 100495^T と SKA0020株の2種類の GGL を精製し，その化学的性状を比較した．その結果，両菌の GGL では構成脂肪酸の量比が異なるもののその種類は一致し，糖はいずれも Glc のみで GGL-1が Glc １分子，GGL-2は Glc 2分子を含んでいること，およびそれらはいずれも α アノマーであり，化学構造が一致することが明らかになった．決定された GGL-2の化学構造を Fig.9に示した．Glc 同士の結合位置については，本研究では^{1}H NMR 分析のみで決定したが，Fig.8のスペクトルは，これまでの研究ですでに化学構造が決定されている *Enterococcus faecium* の２糖型 GGL の^{1}H-^{1}H COSY スペクトル[10] と一致し，この構造の妥当性が確認できた．

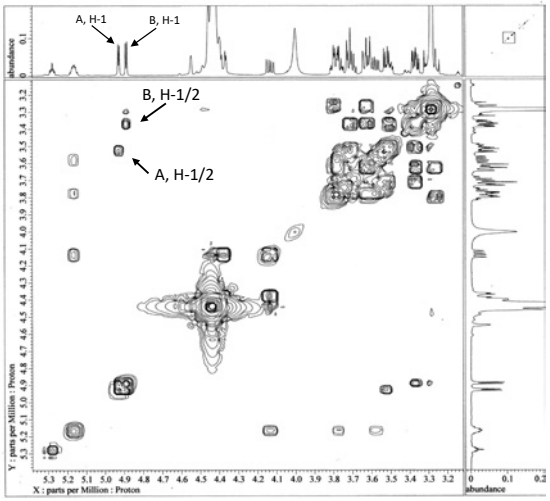


Fig.8 ^{1}H-^{1}H COSY spectrum of GGL-2 from *L. mesenteroides* NBRC 100495^T

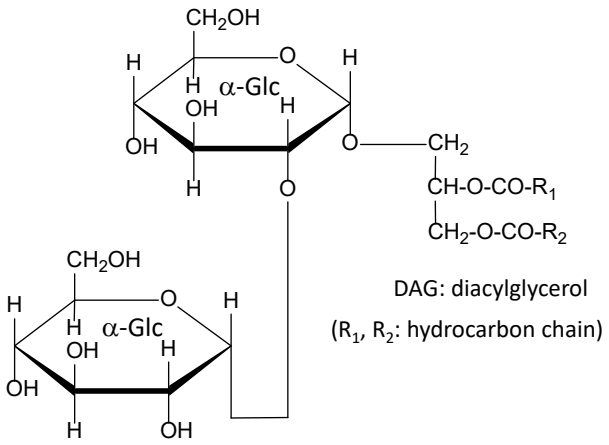


Fig.9 Proposed structure of GGL-2 from *L. mesenteroides* NBRC 100495^T

本研究により柑橘類から分離した SKA0020株が，*L. mesenteroides* NBRC 100495^T と同一の GGL を有することを示すことができた．本研究の結果を含め，これまでに得られている化学分類学的データは全て16S rRNA 遺伝子の塩基配列に基づく同定を支持するものであった．今後，さらに分類学的データを積み重ねて，分離株の同定を確定させていく予定である．

謝　辞

本研究の成果は，これまで研究室で蓄積されたデータを基にして得られたものです。これまで大学院博士前期課程のテーマとして乳酸菌 GGL の研究に取り組んだ亀井桃香さんをはじめ，卒業研究として同研究に関わった川原研究室の全ての卒業生の皆様に深く感謝致します。なお，本研究の一部は理工／建築・環境学会の2021年度の研究補助金を用いて実施されました。この場を借りて深謝致します。

参考文献

1）Shaw, N.: Bacterial glycolipids, Bacteriol. Rev., 34, pp365-377 (1970).
2）Hölzl, G. and Dörmann, P.: Structure and function of glycoglycerolipids in plants and bacteria, Prog. Lipid Res., 46, pp225-243 (2007).
3）栗彩子，角田光淳，川原一芳：大豆の風味改善を目的とした乳酸菌の分離と分類学的性状の検討，2020年度関

東学院大学理工／建築・環境学会研究発表講演論文集, pp2-3, (2020).
4）栗彩子, 田崎達明, 宮本雄基, 川原一芳, 角田光淳：大豆ホエーを基質とした新規乳酸菌用栄養培地の調製と培養への利用, 日本食生活学会誌, (2022) 印刷中.
5）Zheng, J., Wittouck, S., Salvetti, E., Franz, C. M. A. P., Harris, H. M. B., Mattarelli, P., O'Toole, P. W., Pot, B., Vandamme, P., Walter, J., Watanabe, K., Wuyts, S., Felis, G. E., Gänzle, M. G., and Lebeer, S.: A taxonomic note on the genus *Lactobacillus*: Description of 23 novel genera, emended description of the genus *Lactobacillus* Beijerinck 1901, and union of *Lactobacillaceae* and *Leuconostocaceae*, Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 70, pp2782-2858 (2020).
6）Theilacker, C., Sava, I., Sanchez-Carballo, P., Bao, Y., Kropec, A., Grohmann, E., Holst, O., and Huebner J.: Deletion of the glycosyltransferase bgsB of *Enterococcus faecalis* leads to a complete loss of glycolipids from the cell membrane and to impaired biofilm formation, BMC Microbiol., 11:67 (2011).
7）O'Leary, W. M. and Wilkinson, S. G.: Gram-positive bacteria, In: Microbial Lipids Vol. 1 (Ratledge, C. and Wilkinson, S. G. Eds), pp117-201, Academic Press, London, (1988).
8）石川森夫, 鈴木健一朗：乳酸菌の各種,「乳酸菌とビフィズス菌のサイエンス」(日本乳酸菌学会　編), pp35-50, 京都大学学術出版会, (2010).
9）鈴木健一朗：脂肪酸,「微生物の分類・同定実験法」(鈴木健一朗, 平石明, 横田明　編), pp118-134, シュプリンガー・フェアラーク東京, 東京, (2001).
10）川原一芳, 大馬みのり, 小宮山翔太, 飯田博一：乳酸菌 *Enterococcus faecium* に含まれる糖脂質の化学構造の解析, 2014年度関東学院大学理工／建築・環境学会研究発表講演論文集, pp134-135, (2014).

竹炭／カーボンナノチューブ混合基板を用いたSi系負極材料の作製と電気化学評価

板　倉　　誠*
友　野　和　哲*

Fabrication of Si-based anode materials using bamboo charcoal/carbon nanotube mixed substrate and their electrochemical evaluation

by

Makoto ITAKURA
Kazuaki TOMONO

要　旨

竹炭とカーボンナノチューブ（CNT）混合薄膜上に，シリコン（Si）を電析したリチウムイオン電池の負極材料の作製をした．また，遠心分離の条件（回転数と時間）を検討することで，竹炭／CNT混合基板および竹炭基板の作製の最適化を行った．得られた竹炭とCNTの混合基板上に電気化学析出法によってSi薄膜を電析させた．Si竹炭CNT混合基板の充放電測定結果は，初期充電容量は110 mA/g，20サイクル目は66 mA/gを示した．Si竹炭基板の充放電結果と比較すると，Si竹炭／CNT混合基板の初期充電容量（110 mAh/g）は２倍の値を示した．

Abstract

Silicon was deposited on a mixed thin film of bamboo charcoal and carbon nanotubes (CNTs) to produce anode materials for lithium-ion batteries. We also optimized the fabrication of the bamboo charcoal/CNT mixed substrate by examining the conditions of centrifugation (rotation speed and centrifugation time). Silicon thin film was electrodeposited on the obtained mixed substrate of bamboo charcoal and CNTs by electrochemical deposition method. The charge-discharge measurement results of the Si bamboo charcoal-CNT mixed substrate showed that the initial charge capacity was 110mA/g and 66mA/g at the 20th cycle. Compared with the charge-discharge results of the Si bamboo charcoal substrate, the initial charge capacity (110 mAh/g) of the Si bamboo charcoal CNT mixed substrate was twice.

キーワード：Centrifugation, Electrophoresis deposition method, bamboo charcoal-CNT mixed substrate, charge-discharge measurement

* 関東学院大学大学院工学研究科物質生命科学専攻

2021年12月10日受理

1．緒　言

エネルギーシステムを長期的に持続可能なものとして構築していくために手段として，資源が少ない島国の日本では蓄電技術が必要と考えられている．再生可能エネルギーは，人類社会を十分に賄うだけの永続的なエネルギーであり，太陽光（太陽熱），水力，風力，地熱，バイオマスといった枯渇することのないエネルギーを示す[1]．太陽光発電の部材として，最も利用されているのは結晶性シリコン（以後，結晶性Si）である．結晶性 Si を用いる太陽電池は，その信頼性，耐久性，高エネルギー変換効率等からシェアは80 % 以上を占める[2]．しかし，Si インゴットから Si ウエハが作製される際に50 % の Si 切削物が廃棄物として排出される[3]．この廃棄物 Si は可燃性有機溶媒や部材からの重金属不純物（Fe, Ni，Cu 等）を含むため一般廃棄ができずに産業廃棄物として処理される．切削物が産業廃棄物として処理されるため，太陽電池のコスト増へとつながっている[4]．当研究室では，廃棄物 Si に対し臭化水素を反応させることによるリサイクル法の検討を進めている[5]．これまでに，廃棄物 Si から作製できるブロモシランをシリコン源として用い，イミダゾリウム系イオン液体とテトラブチルアンモニウムブロマイド（NBu_4Br）を含む炭酸プロピレン混合溶液中で，電気化学析出法によるシリコンの薄膜作製の研究を行ってきた[6]．そこで，この薄膜化研究で得た知見を基にして，我々はブロモシランからのリチウムイオン電池用負極材料の創製を試みている．シリコンを負極とする場合，理論容量が4200 mAh・g^{-1} と大きく，市販のグラファイト負極（372 mAh・g^{-1}）の10倍以上の容量を持つことから，次世代リチウムイオン電池の負極材料として有望視されている[7]．しかしながら，充放電サイクルによる容量の急速な減衰が生じる[8), 9)]．また，シリコンは抵抗率も高く（体積抵抗率：1000 Ωcm），抵抗率の高さを克服するために導電補助基板としてグラファイト（体積抵抗率：240 Ωcm）と混練して負極材とする研究が進められている[10)]．

本研究では，カーボンナノチューブ（CNT）と竹炭を混合した導電補助基板の作製を検討し，作製した導電補助基板にブロモシランからのシリコン還元反応によるシリコンを電着させた．作製したシリコン負極の電気化学性能を評価した．CNT を導電補助基板として選択した理由は抵抗率（0.0012 Ωcm）が明らかに低いことと CNT を不織布型にすることで基板に柔軟性をもたせ，充放電時の Si の体積膨張による欠落に対する耐久性を向上させるためである．しかし，事前の先行研究結果から CNT のみの基板作製の再現性が低いことが確認されていた[11)]．そこで，CNT に竹炭を混合する竹炭／CNT 混合基板を検討した．竹は，他の木の３倍の速さで成長することから，ほかの植物の成長を阻害し森林の荒廃の一因となっている．近年，この竹の有効利用に関する研究が報告されている[12)]．竹炭のみの導電補助基板および竹炭と CNT による導電補助基板の各種分析とシリコンを電着させた負極材の電気化学的評価を報告する．

2．実験方法

2．1　試薬および試料ガス

竹炭（Dr. Quang，Hue Industrial College より提供），多層カーボンナノチューブ（multi-wall，>98 %，D × L. 100 nm ×20-200 μm，Aldrich chemistry，USA），イソプロピルアルコール（99.0 % 以上　米山薬品工業（株）），硝酸マグネシウム・六水和物（99.5 %　富士フィルム和光純薬工業（株）；Mg（NO_3）$_2$・$6H_2O$）を用いた．ブロモシラン（99.995 %，Aldrich chemistry），テトラブロモアンモニウムブロミド（99 %, 富士フィルム和光純薬工業（株）），炭酸プロピレン（98 %，富士フィルム和光純薬工業（株））をそのまま用いた．LiPF6 溶液（1 mol/L，炭酸エチル（EC）：炭酸ジエチル（DEC）（1:1 v/ v %），キシダ化学），炭酸ジエチル（99 %，ナカライテスク），Li 箔（T × S. 0.200 mm ×10.00 mm，本荘ケミカル）をそのまま用いた．Ar ガス（岩谷産業）はブロモシラン溶液調製・半電池の準備時に使用した．

2．2　竹炭からの導電補助基板の作製方法

竹炭を0.2 g 秤量し，ミキサーで30分すり潰し粉末状にした．イソプロピルアルコール102 mL と硝酸マグネシウム・六水和物0.034 g の混合溶液に竹炭粉末を懸濁させた．作製した懸濁液を遠心分離機（IEC61010-2-020，KUBOTA）により遠心操作を行った．回転数を1000，2000，3000，4000 rpm の各条件で行った．遠心分離後，上澄み液のみ回収した．作用極にニッケル基板（表面積1×1 cm^2，ニコラ），対極に白金板（表面積1×1 cm^2，厚さ0.3 mm，Nilaco）を使用した．この上澄み液を用いて電気泳動電着（EPD）法を行なった．直流安定化電源（PMX350–0.2 A，KIKUSUI）を用いて定電圧30 V で EPD 法を10分間行なった．得られた導電補助基板の膜を竹炭基板と呼ぶ．

2．3　竹炭と CNT の混合粉末からの導電補助基板基板の作製方法

竹炭（0.05 g）と CNT（0.05 g）をすり潰し粉末状にしたものを0.05 g 秤量した．イソプロピルアルコール102 mL と硝酸マグネシウム・六水和物0.017 g の混合溶液に懸濁させた．作製した懸濁液を遠心分離機（IEC61010-2-020，KUBOTA）で５分間遠心分離した．回転数を3000 rpm 条件で行った．遠心分離後，上澄み液のみ回収した．以下，電気泳動電着に関する方法は，竹炭膜の作製と同様の操作を行った．得られた導電補助基板を竹炭／CNT 混合基板と呼ぶ．

2．4　ブロモシランからのシリコン電析に関する実験方法

2．4．1　電位－電流曲線によるブロモシランのシリコン還元の電解電位の最適化とシリコン電析

竹炭／CNT 混合基板を鰐口クリップではさんだ電解セルをグローブボックスの中に入れた．アルゴンガスで置換されたグローブボックス内で，電解セルにブロモシラン1 mL，炭酸プロピレン60 mL，テトラブチルアンモニウムブロミド

4 gを混合した溶液を入れ撹拌した. 竹炭／CNT混合基板(表面積1×1 cm^2）がすべて浸かるように調整した．作用極に竹炭／CNT基板，対極にカーボン（表面積1×1 cm^2），参照極にはコイル状に巻いたPt線を使い電気化学測定を行った．比較検討するために竹炭基板も同様に行った．

２．４．２　シリコン薄膜の充放電試験

竹炭／CNT混合基板にSi（電解電位 -1.0 V）を析出させたSi竹炭CNT混合基板を負極として用いてLi電池を作製した．アルゴンガスで置換されたグローブボックス内で密閉セルに炭酸プロピレンを60 mL入れ，Si電析直後のSi竹炭CNT混合基板を洗浄した．テトラブロモシランのシリコン還元におけるシリコンの電析量は，それぞれの通過電気量から見積もった．竹炭基板では，通過電気量は178.7 m CからSi電析は5.201×10^{-4} gと算出された．竹炭／CNT混合基板では，通過電気量は325.5 m Cから通過電気量からのSi電析は2.370×10^{-5} gと算出される．続いて，密閉セルに$LiPF_6$溶液を60 mL入れ，作用極に洗浄したSi竹炭CNT混合基板，対極にLi箔（表面積1×1 cm^2）を浸漬させ，充放電測定を行った．

３．結果および考察

遠心分離の回転数1000 rpmから4000 rpmまで変更して調整した上澄み液から作製した竹炭基板のSEM画像を**Fig.1**に示す．遠心分離時間は５分間である．遠心分離の回転数の違いによって，作製した竹炭基板に大きな違いがみられた．回転数が遅くなるにつれて，明らかに粒子サイズの大きい竹炭が表面に多く吸着していることがわかった．1000 rpmおよび2000 rpmの回転数で得られた上澄み液を用いて電着させた竹炭基板では表面に2 μm程度の竹炭粒子が基板全体に観察された．一方で，3000 rpmで電着させた竹炭基板では均一な竹炭粒子が電着していることがわかった．回転数が4000 rpmの条件においては，より緻密な粒子によって竹炭膜が作製できることがわかった．しかし，4000 rpmで作製した竹炭基板では，粒子サイズが小さく実験操作中に下地のNi基板表面から脱落し，膜が安定化しないことがわかった．以後，回転数3000 rpm，遠心分離時間５分間で作製した竹炭基板を実験に用いた．

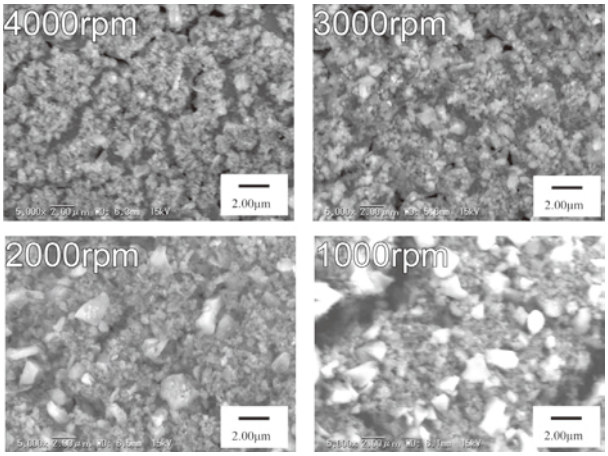


Fig.1　SEM images (×5000) of the bamboo film on Ni substrate for indicated the rotational speeds and the centrifugation time (5 min).

Fig.2には，竹炭／CNT混合基板のSEM画像を示す．SEM画像から，**Fig.1**の竹炭基板とは異なり，繊維状の物質が電着していることがわかった．この繊維状の物質は，SEM画像より概算すると0.10 μm程度の直径サイズの形状をもち，竹炭／CNT混合基板作製時のカーボンナノチューブと良い一致を示す．また，竹炭／CNT基板では，CNTと竹炭による空孔が0.96 μm程度の多数の細孔構造が形成されていることもわかった．

Fig.3は（a）Ni基板のみ（b）竹炭のみ，(c）作製した竹炭基板，(d）作製した竹炭／CNT混合基板のEDS分析データをそれぞれ示す．**Fig.3**（a）のNi基板のみのEDS分析データから，Ni基板に含まれる元素は酸素（O），鉄（Fe），ニッケル（Ni），アルミニウム（Al），クロム（Cr）である．EDS分析の測定台座のステンレス成分（Fe，Cr）や部材（Al）が多く検出されている．**Fig.3**（b）竹炭のみのEDS分析データから，竹炭に含まれる元素は炭素（C），酸素（O），マグネシウム（Mg），シリコン（Si），カリウム（K）である．これは，竹炭に一般的に含まれる成分と一致する[13), 14)]．**Fig.3**（b）と（c）を比較した結果, 炭素（C）とシリコン（Si）のピークが同様に確認できることからNi基板に竹炭が粒子状に電着したことがわかった．**Fig.3**（d）から竹炭に含まれる元素に加えて, 炭素成分のピークが著しく上昇した．また, SEM画像から繊維状の電着物が確認できることから，竹炭とCNTの混合物による基板が作製できたことがわかった．

Fig.4は，竹炭／CNT混合基板を作用極として用いた際のテトラブロモシラン（$SiBr_4$）の有無における電流―電位曲線である．テトラブロモシランを含まない溶液では，-2.5 V（vs Pt quasi-R.E）付近から還元ピークが観察された．これより，-2.5 V付近から電解液である炭酸プロピレンあるいは電解質であるテトラブチルアンモニウムブロミドの還元反応が進行していることがわかる．ブロモシランを含む溶液では，-0.5 V（vs Pt quasi-R.E）付近から新たな還元ピークが観察された．この還元ピークにおいて，作用極である竹炭／CNT基板上でブロモシランの還元反応（$SiBr_4+4e^- \rightarrow Si+$

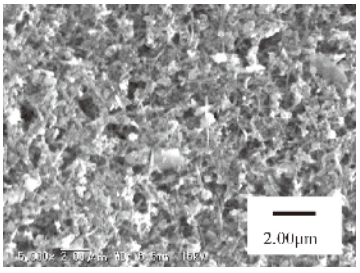


Fig.2　SEM images of the bamboo / CNT film (Centrifugation condition; 3000rpm and 5min).

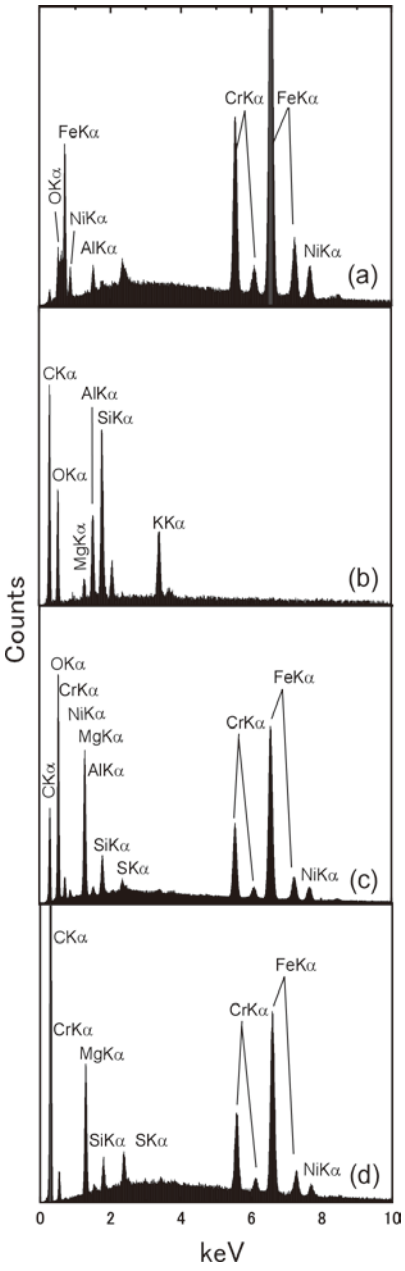


Fig.3 EDS spectra of (a) Ni substrate, (b) bamboo charcoal, (c) fabricated bamboo charcoal substrate, (d) fabricated bamboo charcoal CNT substrate are shown.

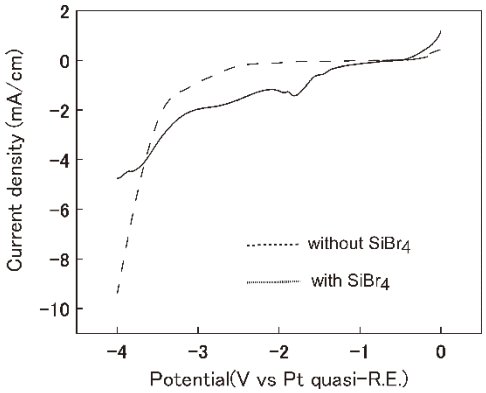


Fig.4 Current potential curve of a bamboo/CNT substrate in SiBr4-NBu4Br-PC (solid line) and NBu4Br-PC (dotted line). The scan rate is 20mV/sec.

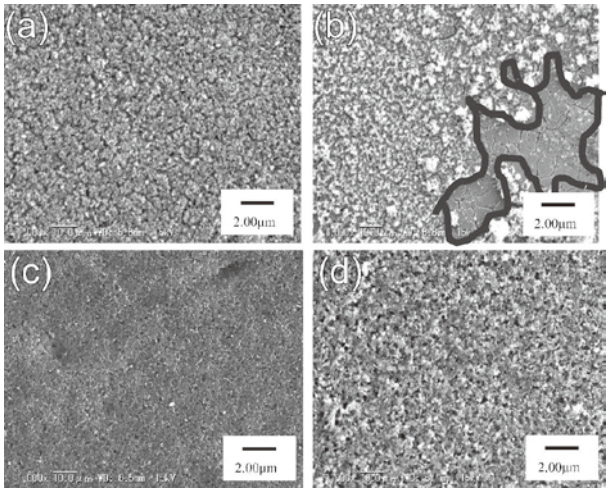


Fig.5 SEM images of the bamboo charcoal substrate before (a, c) and after (b, d) Si electrodeposition, (a, b); the bamboo charcoal substrate, (c, d); the bamboo charcoal CNT mixed substrate.

4Br$^-$）が進行していることがわかる[15]．電流―電位曲線の結果を踏まえて，溶液中のブロモシランを完全に還元させるために設定電位を -1.0 V（vs Pt quasi-R.E）に決定した．

竹炭基板および竹炭／ CNT 混合基板を作用極に用いて，テトラブロモシランからシリコン還元を行った．Fig.5は，各基板のシリコン還元反応前後の SEM 観察結果を示す．竹炭基板の場合，シリコン還元反応後においてシリコンが剥離している箇所が見られた．この結果から，竹炭のみで形成される導電補助基板では Si 電析時に剥離するということがわかった．続いて，竹炭／ CNT 混合基板を用いた場合，均一に Si が電着していることがわかった．竹炭のみの基板に比べて，カーボンナノチューブの繊維状構造が基板に柔軟性をもたせ，シリコン電析時の重量変化に対して膜の安定性を向上させたと考えられる．

Fig.6にシリコン還元反応前後の竹炭／ CNT 混合基板の EDS 結果を示す．シリコン還元反応前後の EDS 結果を比較すると，竹炭由来の Si ピークに比べて，シリコンを電析したことでシリコンのピークが上昇していることが確認できた．この EDS 結果からも，竹炭／ CNT 混合基板に Si が電析できたことがわかった．

Fig.7にシリコンを電析した竹炭基板と竹炭／ CNT 混合基板の電気容量の測定結果を示す．竹炭基板にシリコン電析した試料の電気容量の測定結果は，初期容量は56 mAh/g で，20サイクル目は2 mAh/g になった．一方，竹炭／ CNT 混合基板にシリコン電析を行ったサンプルの電気容量の測定結果は，初期容量は110 mAh/g，20サイクル目は66 mAh/g になった．各導電補助基板の違いにより，初期容量で２倍程度上昇した．この違いについては，竹炭基板ではシリコン電析反応時に導電補助基板がシリコンと共に剥離している可能性が考えられる．また，両方の試料ともサイクル数を重ねるに伴い

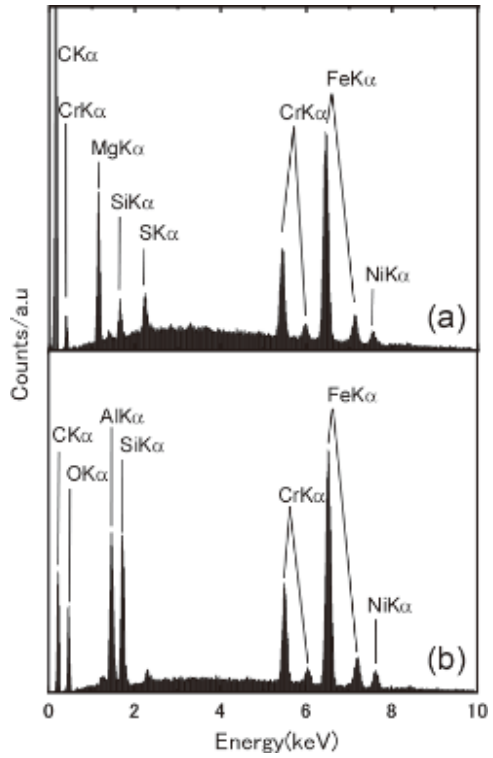


Fig.6 EDS results before and after Si electrodeposition using bamboo charcoal CNT mixed substrate.

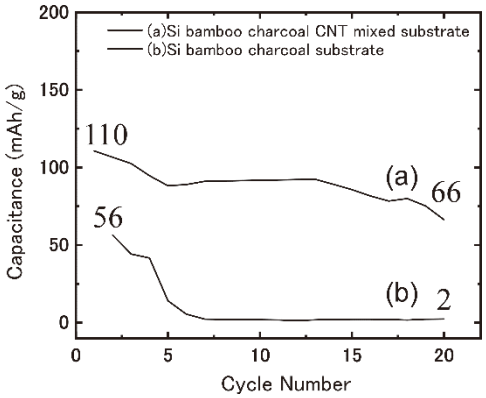


Fig.7 Charge and discharge measurement results of (a) Si on bamboo charcoal CNT mixed substrate and (b) Si on bamboo charcoal substrate.

容量が減少した．これは，充放電時のシリコンの堆積膨張による基板からの剥離が主な原因と考えられる[16]．

Fig.8は充放電測定後の竹炭／CNT混合基板のSEM画像を示す．1000倍のSEM画像（a）から剥離が確認された．充放電測定後に，竹炭／CNT混合基板も含めて剥離したことがわかった．一方，5000倍のSEM画像（b）から，剥離せずに電着を維持している竹炭／CNT混合基板にシリコンが残留していることがわかった．これは，CNTを混合することでCNTの優れた機械強度により充放電測定後も電着していたと考える．充放電測定に対して膜の耐久性を上げるには，竹炭CNT混合基板の膜厚の最適化が課題であると考えられる．また，CNTの繊維状構造がSiの膨張収縮による脱離を抑制している可能性が示唆された．

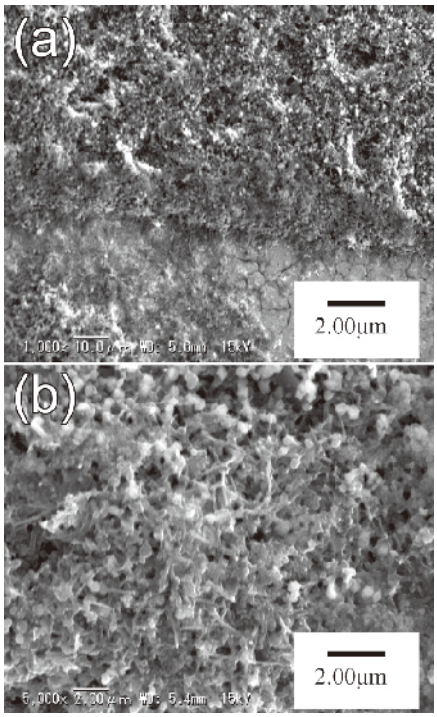


Fig.8 SEM images of the Si CNT mixed bamboo charcoal electrode after Charge / discharge measurement.

4．結　言

電気泳動法によって，導電補助基盤である竹炭基板および竹炭／CNT混合基板の作製を行った．遠心分離の条件として，回転数3000 rpmと遠心分離時間5分で作製することで均一な竹炭が電着することがわかった．また，繊維状であるCNTが竹炭膜の安定性に寄与することがわかった．作製した竹炭／CNT混合基板を作用極として，ブロモシランからのシリコン還元を電解電位-1.0 Vで行い，シリコンを竹炭／CNT混合基板に電析した．シリコン電析反応時においても，竹炭基板と比較して，カーボンナノチューブの繊維状構造が基板に柔軟性をもたせ，シリコン電析時の重量変化に対して膜が安定に得られることを確認した．Si竹炭／CNT混合基板の充放電測定から，初期充電容量は110 mA/g，20サイクル目は66 mA/gを示した．竹炭基板にシリコン電析を行った試料と比較すると，初期充電容量は2倍の値を示した．充放電測定後のSEM画像から，竹炭／CNT混合基板は剥離しており，容量低下は剥離によるものと考えられる．一方で，竹炭とCNTによる空孔にシリコンが残留していることがわかった．

謝　辞

本研究は，日本学術振興会科学研究費補助金挑戦的萌芽研究JP16K12653の一環として行ったものである．この場にて，お礼を申し上げます．

5．参考文献

1）内山洋司編著，『エネルギーの貯蔵・輸送―電気・熱・化学』，NTS, 2008年.

2）J. Zao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1991（1998）.

3）M. S. Kong, H. C. Jung, and H. S. Hong, *Cur. Appl. Phy.*, 11 S54（2011）.

4）阪井純也（トクヤマ），「多結晶 Si 材料」，日経マイクロデバイス，2008年12月号，pp. 143-148.

5）K. Tomono, R. Sakamoto, Y. Mokuge, M. Okada, and Y. Yahata, *J. Jpn. Mater Cycle. Waste Manage.*, 30, 73,（2019）.

6）K. Tomono, T. Yamawaki, T. Ogoma, S. Kakihara, and Y. Tamaki, *Bull. Insti. Sci. Tech.*, *Kanto Gakuin University* 46, 27（2018）.

7）C. M. Park, J. H. Kim, H. Kim, and H. J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 3115（2010）.

8）T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A838（2004）.

9）H. Wu, G. Zheng, N. Liu, T. J. Carney, Y. Yang, and Y. Cui, *Nano Lett.*, 12, 904（2012）.

10）Y. Zheng, J. Yang, J. Wang, and Y. NuLi, *Electrochim. Acta.*, 52, 5863（2007）.

11）Y. Kouyama, *Associate Thesis*, *Ube National College of Technology*（2016）.

12）徳永陽子・荒木光．竹林と環境　京都教育大学環境教育研究年報，99,（2007）.

13）山根健司，「木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素の PIXE 分析」，NMCC 共同利用研究成果報文集，9, 132-135,（2001）.

14）P. Parthasarathy, H. R. Mackey, *Front. Mater.*, 10, 3389（2020）.

15）K. Tomono, Y. Kurokawa, S. Kakihara, and Y. Yahata, *Bull. Insti. Sci. Tech.*, *Kanto Gakuin University.*, 46, 33,（2018）.

16）M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.* 154 A849.（2007）.

長鎖アルキルアンモニウムイオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物の被覆膜による層間金属錯体イオン脱離の抑制と光照射よる疑似容量の向上

板倉　誠*
花谷明信*
欧　逸生*
友野和哲*

Inhibition of Interlayer Metal Complex Ion Desorption Using the Coated Film of Layered Manganese Oxide with Long-Chain Alkylammonium Ions as Interlayer Ions and Improvement of Pseudocapacity by Light Irradiation

by

Makoto ITAKURA
Akinobu HANAYA
Itsuou OH
Kazuaki TOMONO

要　旨

［Co(en)$_3$］錯体と$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$イオンを層間イオンとする層状$MnO_2$薄膜を作製してキャパシタンスを調べた．$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$イオンを有する$MnO_2$層を上層に被覆膜すると［Co(en)$_3$］錯体の脱離が抑制され，［Co(en)$_3$］錯体の$MnO_2$層を上層にもつ薄膜に比べて高いキャパシタンス（136.7 F/g）を示した．さらに，得られた薄膜に460 nmの光を照射することで，初期キャパシタンス（757.9 F/g）は５倍程度向上した．また，層間イオンを$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$イオンに変更した場合でも，キャパシタンスのサイクル安定性が維持することがわかった．

Abstract

Two-type layered MnO_2 films with [Co(en)$_3$] complexes and $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ ions as interlayer ion were prepared ([Co(en)$_3$]@MnO_2/$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$ and $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$/[Co(en)$_3$]@$MnO_2$) and the specific capacitance of the obtained films was measured. When the MnO_2 film with $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ ions as interlayer ion was formed on the MnO_2 film with [Co(en)$_3$] complexes, the desorption of the [Co(en)$_3$] complex was suppressed, and its initial capacitance of 136.7 F/g ($(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$/[Co(en)$_3$]@$MnO_2$) exhibited higher than that of the reverse layered MnO_2 films ([Co(en)$_3$]@MnO_2/$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$). Moreover, when the optimized film was irradiated with light (460 nm) for 30 min, the initial capacitance of 757.9 F/g was observed, which was almost 5 times higher than the film without light irradiation.

キーワード：Layered MnO_2, Metal complex, ionic lipid, electrodeposition, thin-film, substrate

* 関東学院大学大学院工学研究科物質生命科学専攻

2021年12月10日受理

緒　言

有限なエネルギー資源を利用してきた社会は，自然環境を考慮した温室効果ガスが発生しないクリーンエネルギー利用への大転換が進められている．クリーンエネルギーにより発生する電力を貯蔵する蓄電デバイスにも注目が集まっている．蓄電デバイスとしての二酸化マンガン（MnO_2）は魅力的な無機材料のひとつであり，優れた化学的・物理的特性をもつ安定した化合物として知られている[1)~4)]．また，二酸化マンガンは，低コストで環境に優しく，無害であることに加えて，構造的な柔軟性と様々な構造多形があることから触媒[5)]，イオンふるい[6)]，イオン交換材料[7)]，バイオセンサー[8)]，リチウムイオン二次電池[9)]，およびスーパーキャパシタ[10), 11)]など，幅広い用途で報告されている．Mn^{4+}からMn^{3+}への一電子還元により理論容量として1233 F/gという高い値を示すことが知られておりキャパシタ材料として有望視さている．一方で，粉末状態であるMnO_2の静電容量は，100～300 F/gの低い値しか報告されていない[12)]．理論容量に対して低い値を示す理由は，マンガン酸化物の低い導電性[13)]と混錬することによるイオンアクセスが可能な面積の低下[14)]にあると考えられている．この問題に対する解決策として，Pb, Ni, Co, Mo, Feなどの異なる遷移金属をマンガン酸化物へドープすることで低い導電性は改善されており，特にMnO_2系材料のスーパーキャパシタへの応用が進んでいる[15)]．当研究室では，層間に酸化還元活性な金属錯体をもつバーネサイト型MnO_2をワンステップで作製する手法を見いだし，酸化還元活性ではない層間イオンに比べてキャパシタンスが向上することを明らかにした[16), 17)]．一方，硫酸ナトリウム等の電解質共存下でのサイクリックボルタンメトリー（CV）による作製膜の電気化学的性能を評価する際，キャパシタンス向上に寄与している金属錯体が電解質イオンであるナトリウムイオンや硫酸イオンに置換され，層間金属錯体によるキャパシタンス向上の効果が失われるという課題がある．

本研究では，凝集性および疎水性の性質をもつカチオン性界面活性剤[18), 19)]に注目し，長鎖アルキルアンモニウムイオンを層間イオンとするMnO_2層を層間からの金属錯体イオンの脱離抑制に関する解決策として考えた．キャパシタ向上に寄与する金属錯体としてコバルト錯体である$[Co(en)_3]Cl_3$を層間にもつMnO_2層を選択した．層間イオンが異なる層状マンガン酸化物を別々に積層させる新しい層状MnO_2薄膜の作製を試みた．長鎖アルキルアンモニウムイオンとして，ドデシル基を２本もつアンモニウムイオンである$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N^+$とオクタデシル基を1本もつアンモニウムイオンである$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N^+$を$MnO_2$層の層間イオンとして，アルキル鎖数や炭素数の違いについて電気化学的評価へ及ぼす影響の比較検討を行った．さらに，層間イオンである$[Co(en)_3]^{3+}$の極大吸収波長は460 nmであり[20)]，極大吸収波長の光を照射することによる光キャパシタについても検討した．

１．実験方法

２．１　試薬および試料ガス

硫酸マンガン（Ⅱ）五水和物（99.0 % 和光純薬工業（株）；$MnSO_4 \cdot 5H_2O$），トリス（エチレンジアミン）コバルト（Ⅲ）クロリド（ALDRICH；$[Co(en)_3]Cl_3$），ジドデシルジメチルアンモニウムクロリド（；$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NCl$），トリメチルステアリルアンモニウムクロリド（；$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3NCl$）をさらなる精製を行うことなく，そのまま用いた．また，電解質として硫酸ナトリウム（Na_2SO_4）も全て特級試薬（和光純薬工業（株））をそのまま用いた．電解液は，蒸留水を用いて調製し使用する直前に窒素ガスをバブリングすることによって脱酸素を行った．

２．２　電気化学手法による層状マンガン酸化物薄膜の作製

２．２．１　異なる層間イオンをもつ積層順が異なる二種類の層状マンガン酸化物（$[Co(en)_3]$@MnO_2/$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$および$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$/$[Co(en)_3]$@$MnO_2$）の作製と各種分析

初めに，5 mMの$MnSO_4$を含む5 mM $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NCl$水溶液の電解液に，作用極および対極に白金板（表面積1×1 cm^2，厚さ0.3 mm，Nilaco）、参照極としてAg/AgCl（sat. KCl）を使用した一般的な三電極式セルを準備して，一定電位（＋0.8 V vs Ag/AgCl）を通過電気量300 mCとして印加することで，$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NCl$を層間イオンとする層状$MnO_2$薄膜（以後，$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$と称する．）を得た．続いて，先と同様の三電極式セルを用いて，作用極に$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$を電析したPt基板，電解液に5 mMの$MnSO_4$を含む10 mMの$[Co(en)_3]Cl_3$水溶液を用いて，一定電位（＋0.8V vs Ag/AgCl）を通過電気量300 mCをさらに印加することで，上層に$[Co(en)_3]^{3+}$を層間イオンとする層状MnO_2薄膜を得た．以後，この順序で得られた膜を$[Co(en)_3]$@MnO_2/ $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$と称する．また，製膜する順序を変更し，先と同様の電解条件で作製した膜を$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@$MnO_2$/$[Co(en)_3]$@$MnO_2$と称する．それぞれ得られた膜は，蒸留水に軽く浸漬を行うことで水洗浄を行った．真空乾燥後，各種分析および電気化学測定を行った．

２．２．２　$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$@MnO_2/$[Co(en)_3]$@MnO_2の作製と各種分析

電解液を5 mM $MnSO_4$を含む10 mM$[Co(en)_3]Cl_3$の水溶液と5 mM $MnSO_4$を含む5 mM$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3NCl$の水溶液に変更して，$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$@$MnO_2$/$[Co(en)_3]$@$MnO_2$の薄膜を得た．電析後，蒸留水に軽く浸漬を行いことで水洗浄を行い，熱真空乾燥機（AVO-200NS，ETTAS）を用いて，40℃で６時間乾燥した．得られた薄膜試料に，460 nmの光照射30分を行った後，電気化学測定を行った．光照射には，波長可変光源（NIJI-2，分光機器（株））を用いて，光ファイバー先端から基板までの距離を20 cmに固定した．電気化学測定を行った．

2．3　作製膜のキャラクタリゼーション

得られた薄膜のキャラクタリゼーションには，XRD 回折（D2 Phaser，Bruker），顕微 FT-IR（Nicolet iN10MX，Thermo Fisher），走査型電子顕微鏡（JCM-6000，JEOL）を用いた．

2．4　電気化学測定によるキャパシタ特性評価

電析により得られた薄膜被膜電極の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べた．電極電位の制御を，HZ-7000（北斗電工）を用いて行った．作用極には，電析により得られた薄膜被膜白金電極を用いた．参照電極には Ag/AgCl（sat. KCl）電極を用いた．電解液には0.5M の Na_2SO_4 水溶液を用いた．電位領域を0～＋1.0V（vs, Ag/AgCl）とし，20 mV/s の走査速度で CV 測定を行った．比キャパシタンス C（F/g）は，

$$C = Q/m \cdot \Delta V \qquad (1)$$

で得ることが出来る．ここで，Q は電圧－電流グラフ（CV 曲線）を積分することによって得られる．電気量 Q（C/cm^2），m は電極物質の質量（g），V は電位範囲（V）である．Q 値は HZ-7000-ANA を使用して求めた．

2．結果および考察

Fig.1に層間イオンを［$Co(en)_3$］あるいは（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンとする層状マンガン酸化物とそれらの製膜順序を変えた計４種類の層状 MnO_2 薄膜の XRD 結果を示す．**Fig.1 (a)** は8.96°，18.22°，27.84°に9°ずつ層状構造特有の等間隔の回析パターンをもつ［$Co(en)_3$］@MnO_2 の XRD パターンである[17]．**Fig.1 (b)** は2.04°，5.38°，8.32°，11.04°，13.94°，16.98°，19.92°の７次の高次回析パターンである（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物（（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ @MnO_2）の XRD パターンである．Bragg 式より面間距離3.878 nm と見積もられ，（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオン（分子最長サイズ；およそ1.6 nm）が層間内でマンガン層に対して90°の角度をもったアドミセル構造[21]を形成していると考えられる．**Fig.1 (c)** は下層に（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンを含むマンガン酸化物薄膜と上層に［$Co(en)_3$］錯体を含むマンガン酸化物薄膜を順に製膜した［$Co(en)_3$］@MnO_2/（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@MnO_2 の XRD パターンである．XRD パターンから，**Fig.1 (a)** および **(b)** の両方の回折パターンを有していることがわかる．この結果から Pt 基板上に，層間イオンが異なる別々の層を簡便に形成できることがわかった．

続いて，製膜順を変更した **Fig.1 (d)** である（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@MnO_2/［$Co(en)_3$］/@MnO_2 の XRD パターンにおいても，**Fig.1 (a)** および **(b)** の両方の回折パターンを有していることがわかる．積層順を変えることで，XRD パターンの強度が変わる理由は，上層に被膜したマンガン酸化物薄膜のピークが下層にあるマンガン酸化物薄膜より強く検出されたためだと考えられる．

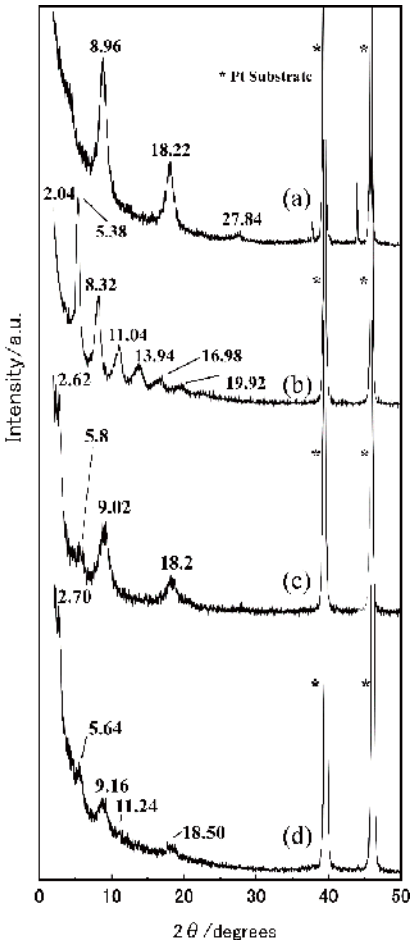


Fig.1　XRD patterns of the obtained films; (a) [Co(en)$_3$]@MnO_2, (b) ($C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2, (c) [Co(en)$_3$]@MnO_2/($C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@MnO_2 and (d) ($C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$@MnO_2/[Co(en)$_3$]/@MnO_2.

Fig.2に，［$Co(en)_3$］@MnO_2 と（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2 の積層順が異なる二つの層状マンガン酸化物である［$Co(en)_3$］@MnO_2/（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2 と（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2/［$Co(en)_3$］@MnO_2 のサイクル数に対するキャパシタンスを示す．［$Co(en)_3$］@MnO_2 が上層にある［$Co(en)_3$］@MnO_2/（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2 薄膜の場合，初期キャパシタンス69.6 F/g，50サイクル目39.5 F/g を示し，サイクル数を重ねることにキャパシタンスが減少した．層間内の［$Co(en)_3$］錯体が電気化学測定において電解質イオン（ナトリウムイオンと硫酸イオン）の挿入・脱離により，［$Co(en)_3$］錯体が層間から脱離し，キャパシタンスが減少したと考える．一方，（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2 が上層にある（$C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$/@MnO_2/［$Co(en)_3$］@MnO_2 薄膜の場合，初期キャパシタンス136.7 F/g，50サイクル目112.1 F/g を示した．［$Co(en)_3$］錯体が上層にある層状マンガン酸化物に比べて初期キャパシタンスが大きく，また同様にサイクル数に伴いキャパシタンスは95.4 F/g まで減少したが，その後112.1 F/g までキャパシタンスが上昇した．このサイクル数に対してキャパシタンスが上昇する理由は定かではないが，層間の金属錯体イオンの脱離が抑制された層状マンガン酸化物において同様の傾向

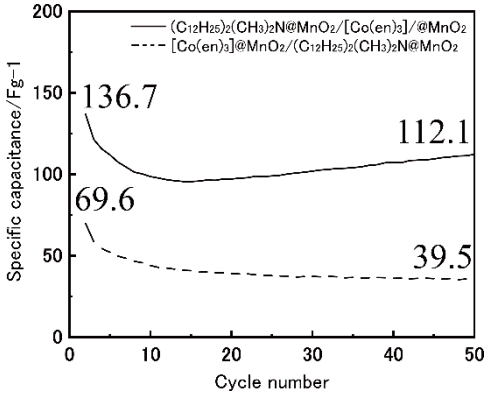


Fig.2　Plots of the specific capacitances estimated from the CV measurements data of the obtained films of $[Co(en)_3]@MnO_2$/$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ and $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$/$[Co(en)_3]@MnO_2$ as a function of the cycle numbers.

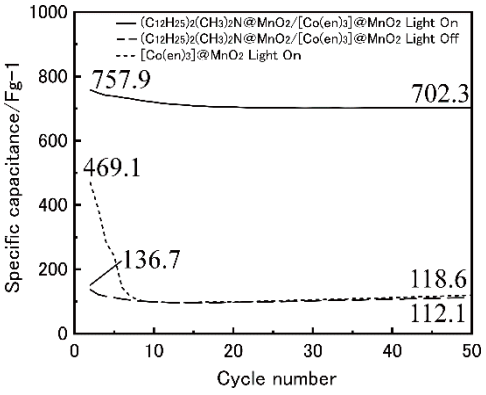


Fig.3　Plots of the specific capacitance of the films as a function of the cycle numbers; (Solid line) Light ON; $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$/$[Co(en)_3]@MnO_2$, (Broken line) Light OFF; $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$/$[Co(en)_3]@MnO_2$, and (Dotted line) Light ON: $[Co(en)_3]@MnO_2$. The wavelength of the light irradiated for 30 minutes is 460 nm (± 5 nm).

を示すことがわかっている[22]．$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2$が上層にある$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜では，下層の$[Co(en)_3]$錯体の脱離が上層によって抑制されてたため，キャパシタンスが上昇したと考えられる．以後，$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜を用いて研究を進める．

Fig.3に30分間の光照射（460 nm）の有無における層状マンガン酸化物薄膜のサイクル数に対するキャパシタンスを示す．光照射した$[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜では，光照射していない$[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜（304 F/g）[17]に比べて，高いキャパシタンスを示したがサイクル数に伴いキャパシタンスが急激に減少した．これは，層間イオンである$[Co(en)_3]$錯体が層間から脱離したことが示唆される．また，光照射を行うことで層間イオンの脱離が促進される可能性が示唆された．$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$に光照射した場合，初期キャパシタンス757.9 F/g，50サイクル目702.3 F/gを示した．光照射していない試料に比べて場合，初期キャパシタンスは５倍向上することがわかった．光照射の有無によってキャパシタンスに違いがでることがわかった．$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$を上層に被膜している場合，キャパシタンスの減少率は7.3 %であり，被膜していない場合，キャパシタンスの減少率は7.47 %であり，光照射に関わらずキャパシタンスの減少率が類似の値を示すことから，上層の$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$により層間イオンの脱離抑制は光照射に関わらず同様に働くことが考えられる．結果，上層に脂質分子を含む$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$を被膜することでキャパシタンスが安定性することがわかった．

脂質分子を層間にもつマンガン酸化物を上層に被膜することで，下層の金属錯体イオンが電気化学測定時に脱離するのを抑制することが示唆された．そこで，層間イオンをドデシル基を２本もつアンモニウムイオンから，オクタデシル基を１本もつアンモニウムイオンに変更して実験を行った．Fig.4に，$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$イオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物のXRDパターンを示す．Fig.4 (a)は2.34°, 4.90°, 7.28°，9.82°，12.24°，14.92°，17.56°に７次の回析パターンをもつ$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N/@MnO_2$のXRDである．Bragg式より面間距離3.323 nmと見積もられ，先の$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$イオンと同様に$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$イオン（分子最長サイズ；およそ2.39 nm）が層間内でマンガン層に対して44°の角度をもったアドミセル構造[21]を形成していると考えられる．Fig.4 (b)は，$[Co(en)_3]$錯体（ca. 0.47 nm）を層間にもつ$[Co(en)_3]@MnO_2$である．Fig.4 (c)は上層が$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$を層間イオンとするマンガン酸化物薄膜と下層に$[Co(en)_3]$錯体を含むマンガン酸化物薄膜のXRDパターンである．Fig.1と同様に，それぞれのパターンを有する回折パターンが観察されたことから，それぞれの層間イオンをもつ層状マンガン酸化物薄膜が得られたと考えられる．以後，この膜を$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$と称する．

Fig.5に，30分間の光照射（460 nm）の有無における$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜のサイクル数に対するキャパシタンスを示す．光照射した場合，初期キャパシタンス765.1 F/g，50サイクル目678.4 F/gを示した．光照射していない薄膜に比べて4倍程度キャパシタンスが向上することを確認した．また，薄膜に含まれる$[Co(en)_3]^{3+}$およびマンガン酸化物は，Fig.3と同じことからほぼ同程度のキャパシタンスを示し，再現性があることも示した．一方で，光照射した薄膜のキャパシタ減少率は11.3 %であり，光照射していない薄膜（減少率8.2 %）に比べて大きな値となった．

Fig.6には，$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$と$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$の電気化学測定前後のXRDパターンを示す．Fig.6 (a) (b)は$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$の電気化学測定前後のXRD結果から，$[Co(en)_3]$錯体および$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$イオンを層間イオンとするそれぞれの回析パターンが電気化学測定後も観察された．これは，電気化学測定後もそれぞれの層間が維持されていることがわかる．しかしながら，電気化学測

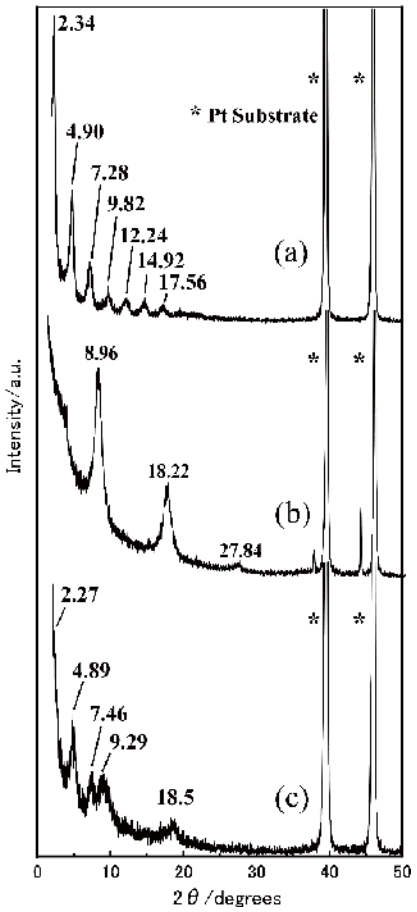


Fig.4 XRD patterns of the films; (a) $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N/@MnO_2$, (b) $[Co(en)_3]@MnO_2$, (c) $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$.

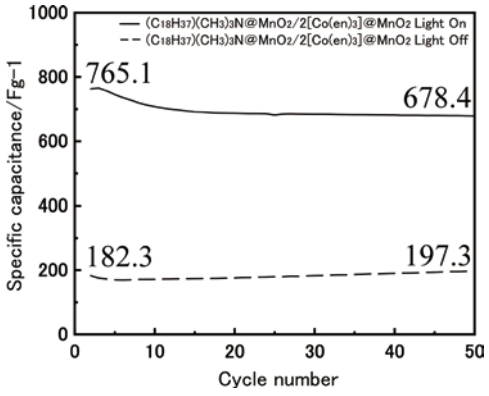


Fig.5 Plots of the specific capacitance of the $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$films as a function of the cycle number; (Solid line) Light ON; $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ and (broken line) Light OFF; $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$.

定後には，12°付近のピーク強度が強くなり，24°付近に新たなピークが観察された．この11.24°および24.88°のピークは，水和されたナトリウムイオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物の回折パターン[23]であり，一部の層間イオンが電解質イオンであるナトリウムイオンに交換されたこと

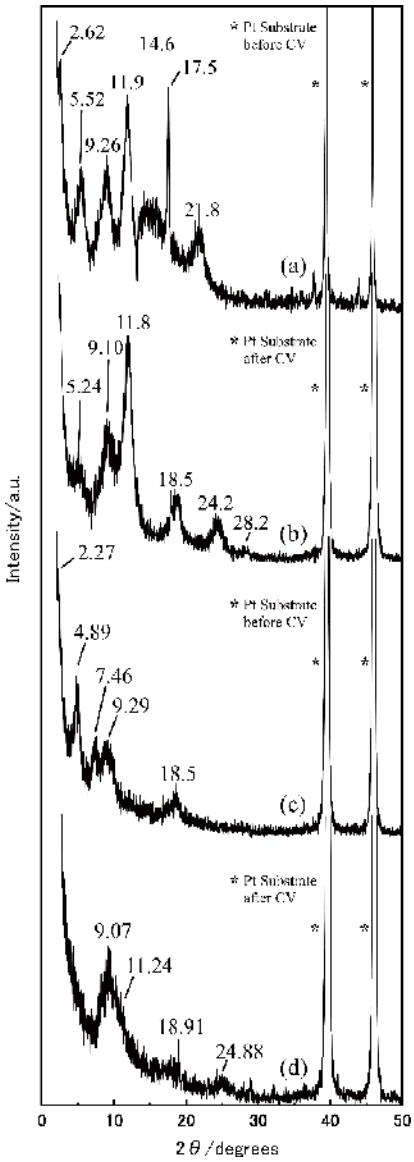


Fig.6 XRD patterns of (a, c) before and (b, d) after CV measurements; (a, b) $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ and (c, d) $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$, respectively.

がわかる．Fig.6（c）（d）は$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$の電気化学測定前後のXRDパターンである．電気化学測定前で見られた$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$イオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物の回析パターンは消失し，11°付近にショルダーピーク及び24°付近にピークが観察され，$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$では上層の$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$イオンが電解質イオンに交換されたと考えられる．一方で，下層の$[Co(en)_3]/MnO_2$に由来する回折パターンは残存した．

Fig.7には，$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜の電気化学測定前後のFT-IRスペクトルに加えて，電解質イオンであるNa_2SO_4と層間イオンである$[Co(en)_3]Cl_3$と$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3NCl$のスペクトルも併記した．電気化学測定前の$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜のスペ

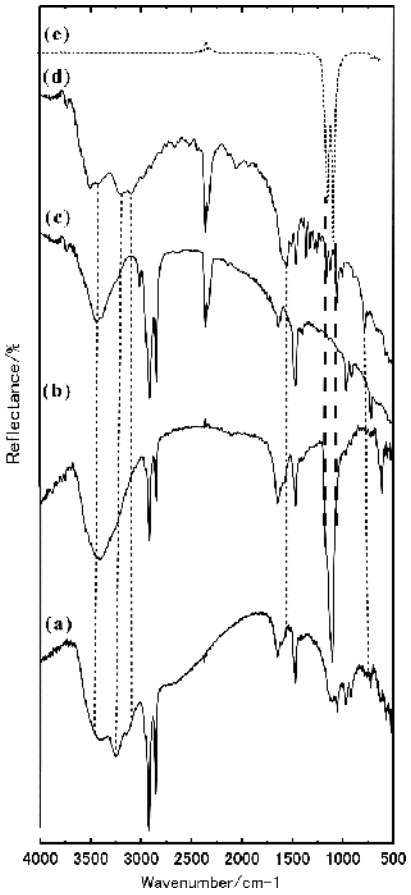


Fig.7　FT-IR spectra of the $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2$/ $[Co(en)_3]@MnO_2$ (d) before and (e) after CV measurements, along with these of (a) electrolyte (Na_2SO_4), (b) $[Co(en)_3]Cl_3$, and (c) $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3NCl$.

クトルには，3500 cm^{-1}付近にオクタデシル基およびメチル基のC-H伸縮振動および3200 cm^{-1}付近にエチレンジアミン配位子のN-H伸縮振動が観測され，層間イオンである両物質のスペクトルが観察されている．一方で，電気化学測定後の層状MnO_2薄膜では，1100 cm^{-1}付近に硫酸イオンのS-O伸縮振動のピークが強く検出された．このFT-IRおよびFig.6のXRD結果からも，層間イオンの一部が電解質である硫酸ナトリウムに交換されていることがわかった．

Fig.8に $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ と $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ の電気化学測定前後のSEM画像を示す．Fig.8 (a) の $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ を上層にもつ層状マンガン酸化物の電気化学測定前のSEM画像からは，厚みが0.2 μmの波状の物質が均一に電着していることがわかった．一方で，Fig.8 (c) の $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2$ を上層にもつ 層状マンガン酸化物のSEM画像では，SEM画像からは厚みを判別できない緻密な物質が均一に電着していることがわかり，アルキル鎖長や鎖数の違いで表面モルフォロジーが変化することがわかった．さらに，電気化学測定後において両サンプル間で表面構造は異なる変化を示した．$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ を上層にもつ層状マンガン酸化物では，電気化学測定後では，その表面の波状構造は大きく変化していないが，波状物質を形成している電着物の厚みが増しているように見える（Fig.8 (b)）．一方，$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2$ を上層にもつ試料では，電気化学測定後に緻密な波状構造から葉柄の表面構造に変化し白金基板が露出していた．この表面モルフォロジーの変化は，層状マンガン酸化物の系で報告例があり，電気化学測定時の溶解・再形成が関係していると考えられている[24]．

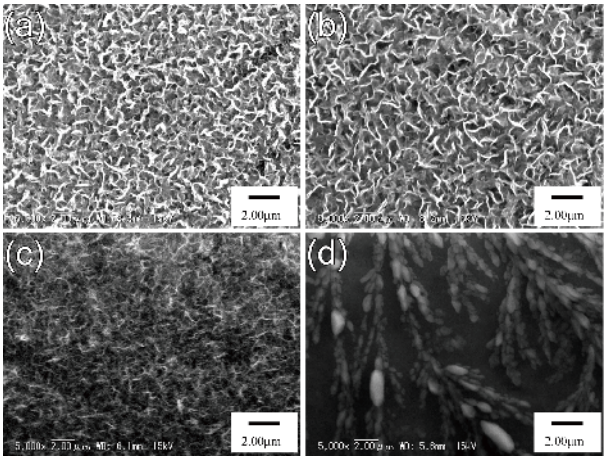


Fig.8　Top-view SEM images of (a, c) before and (b, d) after CV measurements; (a, b) $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ and (c, d) $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$, respectively.

Fig.9に，$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ と $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ の薄膜の電気化学的挙動に関する模式図を示した．上層の層間イオンである $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオン（131 ℃）[25] と $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$ イオン（95-104 ℃）[26] では融点が異なることがわかっている．一般的に，分子間相互作用のエネルギーが大きいほど高い融点を示すことが知られており，融点に差があることからも層間内のアルキルアンモニウムイオンの凝集性にも差があると考えられる[27, 28]．$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$ イオンに比べて，融点がより高い $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンは，層間内での凝集性が高く電解質イオンとのイオン交換が起きづらかったと考えられる．結果として，凝集性が高く安定であった $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ を上層にもつ試料では，光照射した場合でも，50サイクル目までのキャパシタンス減少率は7.47 %であり，高いサイクル安定性を示した．

3．結　言

電気化学的手法によって異なる層間イオンをもつ二種類の層状マンガン酸化物薄膜の作製を行った．$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2$ が上層にある $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ 薄膜の場合，初期キャパシタンス136.7 F/gを示し，サイクル数に伴いキャパシタンスは95.4 F/gまで減少したが，その後112.1 F/gまでキャパシタンスが上昇した．下層の［$Co(en)_3$］錯体の脱離が上層によって抑

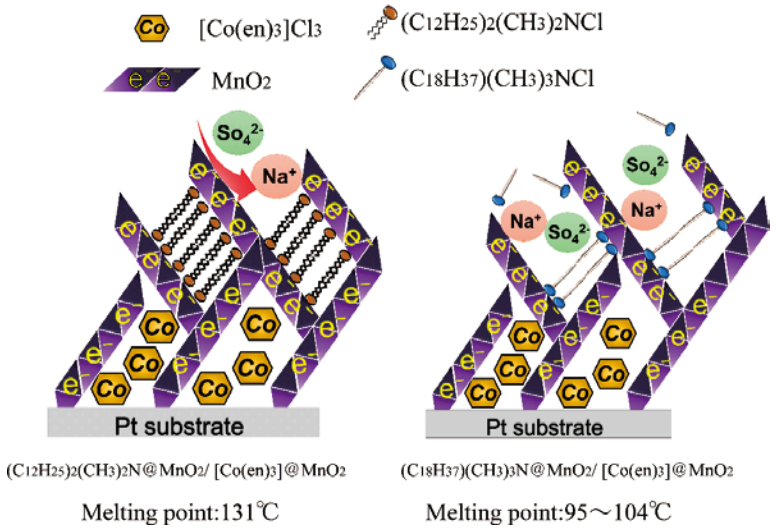


Fig.9 Schematic diagrams of the electrochemical behavior that takes place in the $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ or $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ films.

制されてたと考えられる．さらに $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$薄膜を用いて光照射した場合，初期キャパシタンス757.9 F/g を示し，光照射していない試料に比べて初期キャパシタンスは５倍向上することがわかった．上層の脂質分子をもつマンガン層を，$(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N/@MnO_2$から $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2$に変更した場合においても，ほぼ同程度のキャパシタンスを示し，再現性があることもわかった．電気化学測定後の薄膜のXRD，FT-IR 結果から一部の層間イオンが電解質イオンであるナトリウムイオンに交換されたことがわかった．電気化学的挙動の違いは上層の層間イオンである $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンと $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$ イオンの融点の違いがマンガン層間内での層間イオン間の凝集性に影響を与えていると考えている．融点がより高い $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンでは，$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$ イオンに比べて凝集性が高く電解質イオンとの交換が起きづらいことが示唆された．

謝　辞

本研究は JSPS 科研費 JP19K05007の助成を受けたものです．この場にて，お礼を申し上げます．

４．参考文献

1) T. A. Zordan, L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, *68*, 737–745 (1968).
2) F. Y.Cheng, J. Z. Zhao, *Inorg. Chem..*, *45*, 2038–2044 (2006).
3) V. Subramanian, H. W. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, *453*, 242–249 (2008).
4) H. Zhang, G. P. Cao, *Nano Lett.*, *8*, 2664–2668 (2008)
5) A. Débart, A. J. Paterson, J. Bao, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 4597– 4600 (2008).
6) W. N. Li, J. K. Yuan, X. F. Shen, S. Gomez-Mower, L. P. Xu, S. Sithambaram, M. Aindow, S. L. Suib, *Adv. Funct. Mater.*, *16*, 1247–1253 (2006).
7) J. W. Long, C. P. Rhodes, A. L. Young, D. R. Rolison, *Nano Lett.*, *3*, 1155–1161 (2003).
8) X. L. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanal.*, *18*, 319–326 (2006).
9) T. X. Sayle, R. R. Maphanga, P. E. Ngoepe, D. C. Sayle, *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 6161–6173 (2009).
10) O. Ghodbane, J. L. Pascal, F. Favier, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, *1*, 1130–1139 (2009).
11) Z. J. Fan, J. Yan, T. Wei, L. J. Zhi, G. Q. Ning, T. Y. Li, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, *21*, 2366–2375 (2011)
12) D. J. Jones, E. Wortham, J. R ozière, F. Favier, J. L. Pascal, L. Monconduit, *J. Phys.Chem. Solids.*, *65*, 235–239 (2004).
13) S. W. Lee, J. Kim, S. Chen, P.T. Hammond, Y. Shao-Horn, *ACS Nano.*, *4*, 3889–3896 (2010).
14) X. P. Dong, W. H. Shen, J. L. Gu, L. M. Xiong, Y. F. Zhu, Z. Li, J. L. *J. Phys. Chem. B.*, *110*, 6015–6019 (2006).
15) W. Wei, X. Cui, W. *Chen*, D. G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1697－1721 (2011).
16) K. Tomono, R. Yamaguchi, M. Nakayama, *ECS trans.*, 50 (52), 135-142 (2013).
17) K. Tomono, Y. Kurokawa. Y. Yahata, *Bull, Institu, Sci. Tech.*, 46, 33-38 (2018).
18) M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, *Chem. Mater.*, 22,5887－5894 (2010).
19) K. Mori, S. Iguchi, S. Takebe, M. Nakayama, *Chem. Mater.*, 3, 6470－6476 (2015).
20) S. Satou, *Bachelor Thesis*, Kanto Gakuin University (2021).

21) J. L. Slater, C. Huang: *Prog. Lipid Res.*, 27, 325-359 (1988).
22) I. Ou, *Bachelor Thesis*, *Kanto Gakuin University* (2020).
23) Y. R. Li, A. C. Marschilok, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, 163, A281-A285 (2016).
24) R. Inoue, M. Nakayama, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 12, A203-A206 (2009).
25) 試薬データベース：Chemical book, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_JP_CB6186108.htm, (2021年12月１日　最終確認日).
26) 試薬データベース：厚生労働省 職場のあんぜんサイト, https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/112-03-8.html, (2021年12月１日　最終確認日).
27) 植村市太郎, 工業化学雑誌, 第59巻, 第７号, 20, (1956).
28) 原田一郎, 戸谷洋一郎, 油脂化学の知識, 幸書房, 2019, P50.

竹炭／カーボンナノチューブ混合膜上の［$Co(en)_3$］Cl_3/MnO_2による高性能キャパシタ電極の開発

沖　口　　陸*
友　野　和　哲*

Development of high-performance capacitor electrodes utilizing $[Co(en)_3]Cl_3/MnO_2$ on a bamboo charcoal/carbon nanotube film

by

Riku OKIGUCHI
Kazuaki TOMONO

要　旨

竹炭／カーボンナノチューブ混合基板（炭素系混合電着膜）上に［$Co(en)_3$］錯体イオンを層間に挿入した層状マンガン酸化物からなる複合電極材料を作製した．炭素系混合電着膜をITO電極上に電気泳動法で堆積し，続いて［$Co(en)_3$］Cl_3含むMn（Ⅱ）水溶液から多層マンガン酸化物を炭素系混合電着膜上に電着させた．竹炭／カーボンナノチューブ混合基板の作製法を泳動電着時間で最適化を行なった．最適化をした結果，泳動電着時間８分の膜を用いて操作速度20 mVs^{-1}で854 Fg^{-1}と減少率は7.1% という高いキャパシタンスと高いサイクル安定性が得られた．最適化した膜を用いて，走査速度を系統的に変更しサイクリックボルタンメトリーを行なった．走査速度を速くすることで，作製膜のサイクル数に伴うキャパシタンスの減少を抑えられる結果を得た．走査速度40 mVs^{-1}でサイクリックボルタンメトリーを行なうことで，446.1 Fg^{-1}と減少率は -2.9% と高い安定性を得られた．

Abstract

We have fabricated composite electrode materials consisting of multilayered manganese oxide intercalated with $[Co(en)_3]$ complex ions on the bamboo charcoal/carbon nanotube film (Carbon mixture films). The process involves electrophoretic deposition (EPD) of carbon mixture films on an ITO electrode, followed by electrodeposition of MnO_2 from an aqueous Mn(II) solution containing $[Co(en)_3]Cl_3$. The fabrication method of the bamboo charcoal/carbon nanotube film was optimized in terms of EPD time. Optimization of EPD time led to a high specific capacitance of 854 Fg^{-1} with high cycle stability (the decrease rate 7%) at a scan rate of 20 mVs^{-1} using the obtained films with 8 min (EPD time). Cyclic voltammetry experiments of the optimized film were performed by systematically changing the scan rate. Increasing the scan rate, the capacity deterioration of the obtained film with the number of cycles was suppressed. The MnO_2 film thus optimized was subjected to a long-term cycle stability test at a scan rate of 40 mVs^{-1} for 50 cycles. During the first 50 consecutive cycles, the specific capacitance increases 2.9% of the initial value.

キーワード：bamboo charcoal，carbon nanotube，manganese oxide，Co complexes，scan rate

＊関東学院大学大学院工学研究科物質生命科学専攻
2021年12月13日受理

1．緒　言

現在，日本においても官民一体となって化石燃料の依存度を引き下げ，クリーンエネルギーへのエネルギー転換を目指して行動がなされている[1]．クリーンエネルギーの代表例としては，太陽光，風力などがあるが，天候や季節により電力を安定に供給できないという欠点がある．この欠点を補うために，電力需要の少ない時期の余剰電力を蓄電するエネルギーデバイスに関する研究が積極的に行われている[2)~5)]．注目される次世代のエネルギー貯蔵デバイスの材料のひとつとして，二酸化マンガン（MnO_2）がある．MnO_2は、天然資源の豊富さ，低毒性，多価性，多様な構造[6]などの特徴から、リチウム電池[7)~9)]，一酸化炭素（CO）の酸化[10]，光触媒[11), 12)]，水の酸化[13)~16)]，酸素還元[17)~20)]などの広い分野に利用されている．電気化学キャパシタ材料としても有望視されるMnO_2は，Mn 原子が１個の電子を蓄えると仮定するとキャパシタンスの理論値は約1370 Fg^{-1}となる[21), 22)]．しかし，実用的な量を考慮すると理論値に対して５分の１または６分の１の値しか示さない[23), 24)]．このようにキャパシタンスが低い理由は，マンガン酸化物の電子伝導性の低さ[25]と緻密な表面モルフォロジーに起因する[23), 24)]．この問題点を解決するため，二つの方法を用いて世界中でキャパシタンスを向上させてきた．

一つ目の方法は，炭素系材料を用いた複合電極の開発である．カーボンナノチューブ，グラフェン，メソポーラスカーボン，など表面積の大きい炭素系材料を電極として利用することである[26)~28)]．これらの炭素系材料の中でも，単層グラフェンやカーボンナノチューブは，高い比表面積と長周期的な導電性をもち，比表面で酸化還元反応を起こす金属酸化物との複合電極の開発が進められている[28)~29)]．マンガン酸化物の系では，T. Bordjiba らによれば，カーボンナノチューブ（CNT）を導電補助材としてMnO_2と CNT による複合電極を作製することで，325 Fg^{-1}から580 Fg^{-1}の範囲のキャパシタンスに到達した[27), 30)~32)]．しかし，この混合電極はMnO_2の蓄積量が少ないため，MnO_2の質量を増やし良好な容量を維持するのが課題である．

二つ目の方法は，MnO_2の結晶構造に注目した．MnO_2は合成経路や合成条件を変更することでレイヤー構造やトンネル構造など多彩でユニークな結晶構造を有する[33)~35)]．本研究では，層状構造であるバーネサイト型MnO_2を研究対象とした．MnO_2層への電子の注入／取り出しが可能であり，1999年には Lee と Goodenough によって中性水溶液中でのマンガン酸化物のキャパシタンス挙動が見出されている．バーネサイト型MnO_2は$MnSO_4$の酸化[36]，$KMnO_4$の還元[37]およびそれらの酸化還元[38]による化学的合成法が一般的に用いられており層状MnO_2が粉体として得られる．一方，中山らは電解液中のMn^{2+}を電気化学的に酸化させ，電極基板上にバーネサイト型MnO_2を薄膜として作製する手法を見出した[39]．著者らは，酸化還元活性な金属錯体を層間にもつMnO_2の系について研究を進めてきた[40)~42)]．先行論文では，竹炭と CNT を１対１で混合させることで，泳動電着法により簡略的に再現性良く炭素系混合電着膜を作製できることを見出した．また炭素系混合電着膜に層間イオンとして［$Co(en)_3$］を含む層状MnO_2薄膜の作製を行い，遠心分離の回転数による炭素系混合電着膜の違いが層状MnO_2膜の電気化学的特性に及ぼす影響について報告した[42]．

本論文では，電気泳動時間を系統的に変更することで異なる膜厚の炭素系混合電着膜を作製し，炭素系混合電着膜を導電補助剤として用いて「$Co(en)_3$」錯体を層間イオンとする層状MnO_2膜を作製と電気化学評価を行うことで，導電補助剤の作製条件の最適化を行った．また，最適化された層状MnO_2膜の電気化学評価条件である走査速度を系統的に変更し．キャパシタンスに及ぼす影響を調べた．

2．実験方法

2．1　試薬および試料ガス

竹炭（Dr. Quang, Hue Industrial College より提供），多層カーボンナノチューブ（multi-wall, >98 %, D × L. 100 nm ×20-200μm, Sigma-Aldrich, USA），イソプロピルアルコール（99.0 % 以上　米山薬品工業（株）；C_3H_8O），硝酸マグネシウム・六水和物（99.5 %　和光純薬工業（株）；$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）を用いた．竹炭を0.1 g 秤量し，ミキサーで30分すり潰し，粉末状にした．硫酸マンガン（Ⅱ）五水和物（99.0 %　富士フィルム和光純薬（株）；$MnSO_4 \cdot 5H_2O$），トリス（エチレンジアミン）コバルト（Ⅲ）クロリド（Sigma-Aldrich；$[Co(en)_3]Cl_3$）をさらなる精製を行うことなく用いた．

2．2　炭素系混合電着膜の作製

CNT を0.1 g 秤量し乳鉢で10分すり潰してから使用した．竹炭（0.1g）と CNT（0.1 g）を1：1の割合で調整した炭素系混合物を，イソプロピルアルコール51 mL と硝酸マグネシウム・六水和物0.017 g の溶液に懸濁させた．作製した懸濁液を遠心分離機（IEC61010-2-020, KUBOTA）で５分間遠心分離した．先の研究結果から，遠心分離の回転数を3000 rpm で固定した[42]．遠心分離後，上澄み液のみ回収した．作用極に ITO（Indium Tin Oxide）（表面積0.9×2.0 cm^2，厚さ5 mm）基板，対極に白金板（表面積1×1cm^2，厚さ0.3mm, Nilaco）を使用した．この上澄み液を用いて電気泳動（EPD）法による電着を行なった．直流安定化電源（PMX350–0.2A, KIKUSUI）を用いて定電圧80V で EPD 法を1，5，8，10，15分間の各条件で行なった．

2．3　層状 MnO_2薄膜の作製

定電位実験にはポテンショスタット（北斗電工 HZ-7000）を用いた．電気化学実験は，一般的な三電極式セルで行った．作用極は ITO に炭素系混合物を泳動電着させた ITO 基板，対極は白金板（表面積1×1cm^2，厚さ0.3mm，Nilaco），参照電極には Ag/AgCl/sat. KCl 電極（ビー・エー・エス

（株））を使用した．MnO$_2$薄膜作製の前処理として，蒸留水20 ml に対して25分間窒素ガスにより脱酸素化を行った．5 mM MnSO$_4$を含む10 mM［Co(en)$_3$］Cl$_3$水溶液を電解液として調整した．一定電位（＋0.8 V vs. Ag/AgCl）を印加し，通過電気量300 mC として MnO$_2$薄膜を得た．薄膜作製後，蒸留水に浸けて軽く洗浄を行った．

図１にこれまでの実験操作を模式図として示す．

３．結果および考察

図２に EPD 法の電気泳動時間を系統的に変更した際の炭素系混合電着膜の基板写真を示す．電気泳動時間が１分と５分の炭素系混合電着膜は他に比べて薄いことがわかった．一方で，他８分以上の作製膜は写真からは大きな変化は確認できなかった．

図３には，**図２**の炭素系混合電着膜の SEM 画像を示す．SEM 画像では，先の報告[42] と同様に，CNT は不織布状に堆積し，その隙間に2 μm 以下の竹炭微粒子が吸着していた．また，電気泳動時間を変更した場合でも，竹炭と CNT が均等に泳動堆積していることが確認できた．電気泳動時間の違いによる，表面モルフォロジーに大きな変化は確認できなかった．

EPD 時間を系統的に変更した炭素系混合電着膜に層状 MnO$_2$薄膜を通過電気量300 mC で電着した．**図４**には，電気泳動電着量が異なる炭素系混合電着膜基板にそれぞれに作製した［Co(en)$_3$］Cl$_3$/MnO$_2$薄膜の CV 結果である．また，**図５**は，**図４**の CV 曲線から算出したキャパシタンスをサイクル数に対してプロットした図である．全ての膜において，キャパシタ特有の矩形の応答を示した．また，**表１**には各薄膜のキャパシタンス及び初期キャパシタンスに対する50サイクル後の減少率を示した．炭素系混合物を８分間泳動電着させた基板を用いた層状マンガン酸化物のキャパシタンス応答が最も大きい値を示し，50サイクルまでの安定性も高かった．炭素系混合電着膜の泳動時間によって差が出たのは，泳動電着時間による炭素系混電着膜の蓄積量の度合いによって，MnO$_2$の比表面積向上による導電性向上，および炭素系混合電着膜の構造的安定性に影響したと考えられる．電気泳動時間が８分の層状 MnO$_2$膜では，初期キャパシタンスにおいて最も高い値である854.1 Fg^{-1}を示し，さらには50サイクル後のキャパシタンス減少率も7.52 % と高い安定性を維持することがわかった．電気泳動時間８分の膜が高いキャパシタンスの維持ができたのは，電気泳動時間による膜の構造的安定性だと考えられる．電気泳動時間１分と15分の膜はサイクル数に伴い急激にキャパシタンスが下がるのを確認した．１分の膜は，炭素系混合電着膜を形成するには CNT と竹炭の堆積量が少なく膜が剥離した．そして，15分の膜は炭素系混合膜を堆積させすぎたため，炭素系混合電着膜の構造安定性が悪く，電気化学測定時に剥離したと考えられる．電気泳動時間５分と10分の膜は膜が剥離しなかった．しかし，電気泳動時間が８分の膜と比べるとキャパシタンスが低い値を示した．５分の膜は炭素系混合電着膜が薄く，炭素系の電導率を活かせずに MnO$_2$膜の電気化学的性質[25] が現れたと考えられる．また10分の膜は炭素系混合電着膜が厚く，MnO$_2$膜が炭素系混合電着膜に深くまで電着しなかったと考えられる．そのため8分の膜ほど MnO$_2$膜の表面積が増加せずキャパシタ

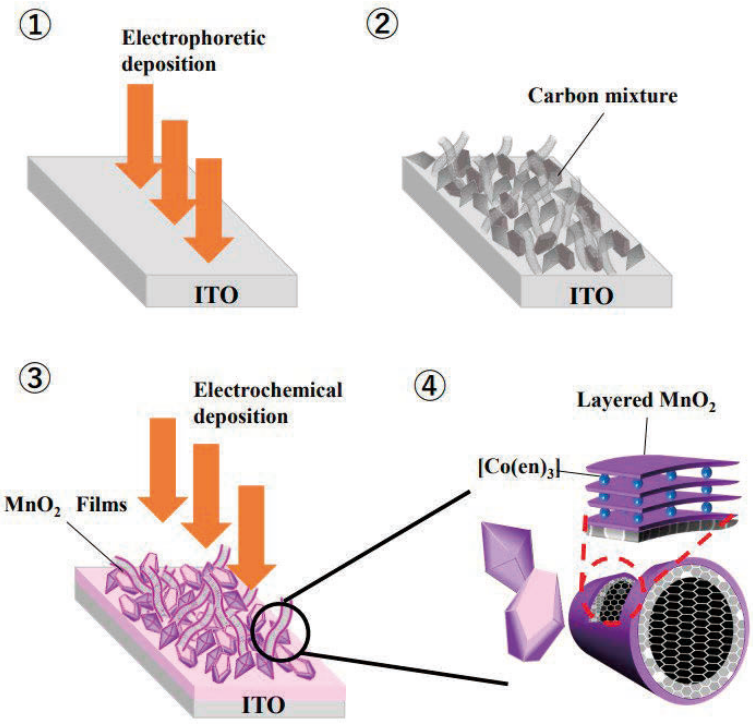


Fig.1　Schematic diagram for experimental method.

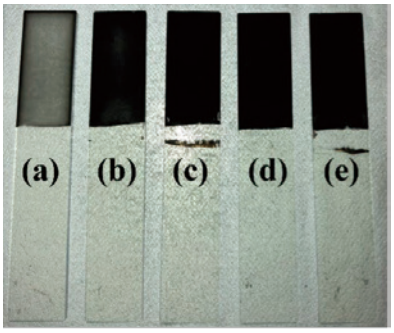


Fig.2 Photograph of the bamboo/CNT films deposited on an ITO substrate by EPD for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 8 min, (d) 10 min, and (e) 15 min.

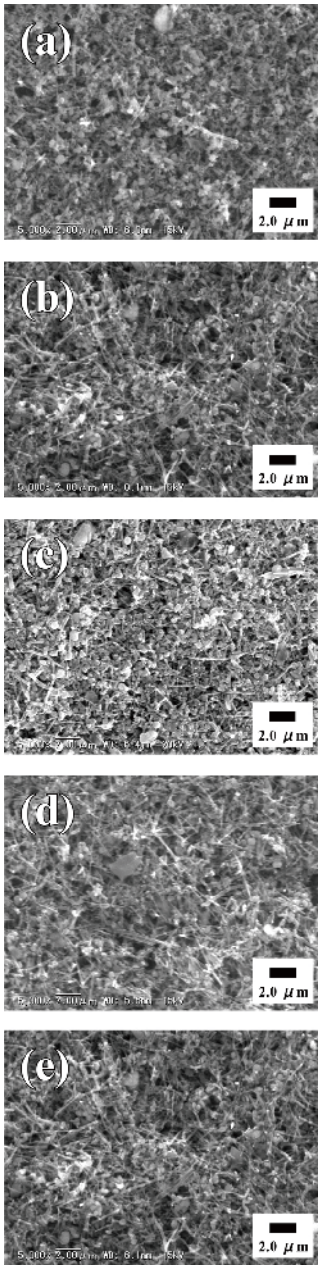


Fig.3 SEM images of the bamboo/CNT films deposited on an ITO substrate by EPD for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 8 min, (d) 10 min, and (e) 15 min.

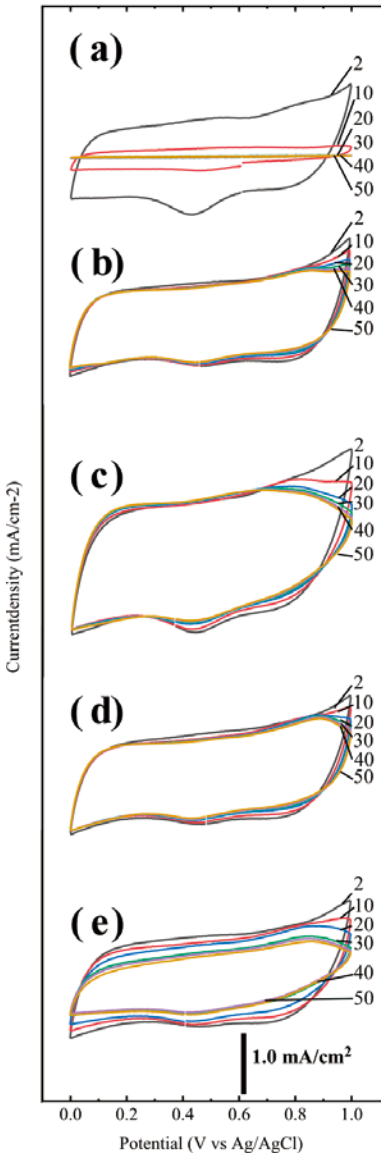


Fig.4 CVs of the obtained MnO_2 film on the bamboo/CNT substrate made with different EPD times of (a) 1min, (b) 5min, (c) 8min, (d) 10min, and (e) 15min. The measurements were carried out in an aqueous electrolyte of 500mM Na_2SO_4 at a scan rate of 20mVs^{-1}.

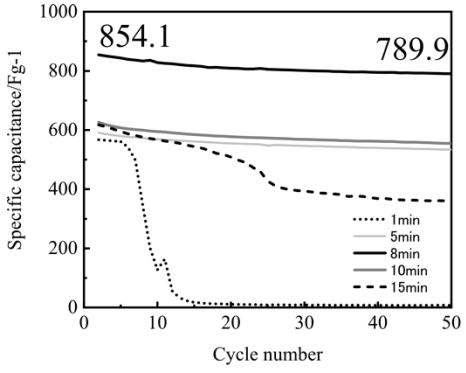


Fig.5 Plots of the specific capacitance estimated from the data in Fig 4 as a function of the cycle number.

Table1 Specific capacitances and decreasing rate of the obtained MnO_2 film at different EPD times.

EPD time	1 min	5 min	8 min	10 min	15 min
2nd cycle (Fg^{-1})	565.1	585.7	849.9	617.8	610.8
50th cycle (Fg^{-1})	6.5	533.6	789.9	554.6	380.3
Decreasing rate (%)	98.9	8.9	7.1	10.2	41.0

ンスが低い結果になったと考えられる．以後，炭素系混合電着膜の電気泳動時間８分を最適条件として実験を行う．

炭素系混合物を電気泳動時間８分間堆積させた電着膜に［Co(en)$_3$］Cl$_3$/MnO$_2$薄膜を電着させ基板を作用極として，走査範囲0.0～1.0V（vs Ag/AgCl）で電気化学評価を行った．また，走査速度を5，10，20，30，40，50mVs^{-1}と系統的に変更した．結果を**図６**に示す．各走査速度においてキャパシタンス特有の矩形の応答を示した．また，**図７**は，**図６**のCV曲線から算出したキャパシタンスをサイクル数に対してプロットした図である．**表２**には各薄膜のキャパシタンス及び初期キャパシタンスに対する50サイクル後の減少率を示した．CV測定結果から系統的に走査速度を速くすることによって，キャパシタンスが異なる挙動を示すことがわかった．走査速度が遅い場合，初期キャパシタンスが大きく，サイクル数に対するキャパシタンスの減少率が高い傾向にある．特に，走査速度5 mVs^{-1}では初期キャパシタンス974.2Fg^{-1}と最も大きい値になったが，減少率は61.6% であり50サイクル目では374Fg^{-1}まで減少した．走査速度が遅いことにより，層間に存在する［Co(en)$_3$］の多くがキャパシタンスに寄与したためキャパシタンスが増加したと考えられる．しかし，走査速度が遅いと酸化電流と還元電流の切り替わりが遅く，電解質であるNa_2SO_4と層間に存在する［Co(en)$_3$］との交換反応時間が長く，層間に存在する［Co(en)$_3$］の残存量が減り，サイクル数に伴いキャパシタンスが減少したと考えられる．

一方，走査速度が速い場合は初期キャパシタンスが小さいが，サイクル数に対するキャパシタンスの減少率が低い傾向にあり，50サイクル目でもキャパシタンスの値が安定することがわかった．走査速度50mVs^{-1}は初期キャパシタンスが584.2Fg^{-1}であり，サイクル数に対する減少率3.5% と高い安定性を示した．先とは異なり，走査速度が速いことで，層間に存在する［Co(en)$_3$］が先と比べてキャパシタンスに寄与する量が少ないと考えられる．走査速度が速いことで電解質であるNa_2SO_4と［Co(en)$_3$］との交換反応をする時間が無いため，層間に存在する［Co(en)$_3$］が残存しキャパシタンスが安定したと考えられる．

本実験の結果，走査速度40 mVs^{-1}では初期キャパシタンス446.1 Fg^{-1}となり，減少率は -2.9 % で50サイクル目では454.0 Fg^{-1}と最も安定した結果になった．蓄電デバイスであるキャパシタは長期的に使用されることを考慮すると，安定性が最も高い走査速度40 mVs^{-1}が最適な走査速度と結論付けた．

図８には，CV測定前の薄膜および走査速度5 mVs^{-1}および50mVs^{-1}でCV測定を行った後の薄膜のXRD回折パター

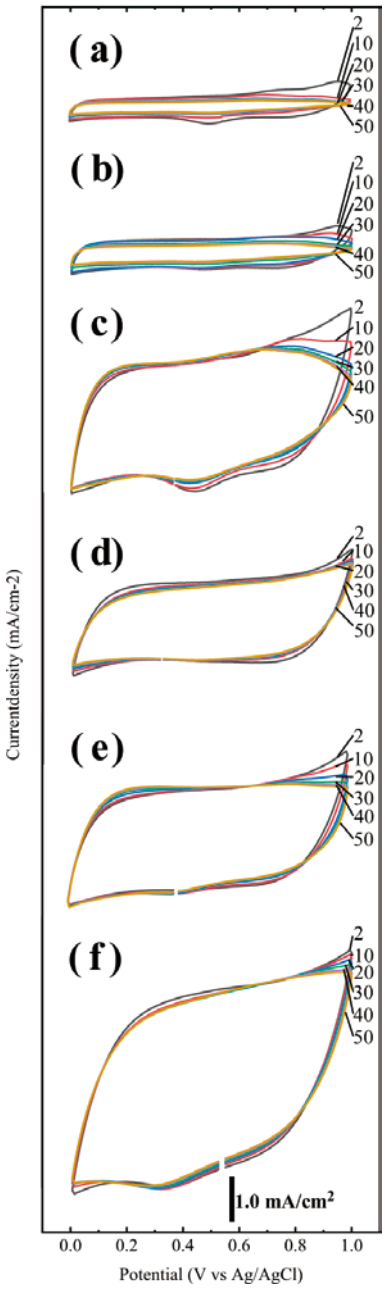


Fig.6 CVs of the obtained MnO_2 films on the bamboo/CNT substrate in a 500mM Na_2SO_4 solution as the potential scan rates of (a) 5 mVs^{-1}, (b) 10 mVs^{-1}, (c) 20 mVs^{-1}, (d) 30 mVs^{-1}, (e) 40 mVs^{-1}, (f) 50 mVs^{-1}.

ンを示す．CV 測定前の基板の XRD から，9.02°，18.84°に層状構造特有の等間隔のピークが観測された．Bragg 式より，層間距離は0.983nm と見積もられ，［Co(en)$_3$］を層間イオンにもつ層状マンガン酸化物である[42]．**図８（b）**の走査速度5 mVs^{-1}の CV 測定後の XRD 回折パターンから，12.44°，19.06°にピークが観測された．この回折パターンは，電解質イオンである水和したナトリウムイオンを層間にもつ層状マンガン酸化物であり，電解質イオンと交換することで，［Co(en)$_3$］錯体が層間から脱離したと考えられる．

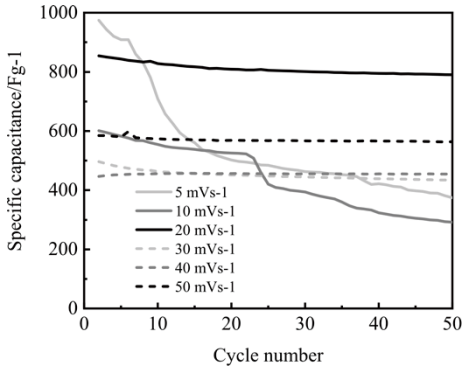


Fig.7　Plots of the specific capacitance estimated from the data in Fig 6 as a function of the cycle numbers.

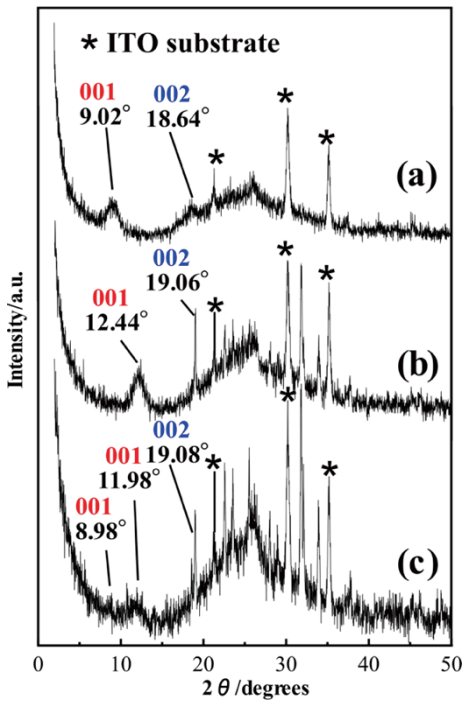


Fig.8　XRD patterns of (a) before and (b and c) after CV measurements; scan rates (b) 5mVs^{-1} and (c) 50mVs^{-1}, respectively.

図８（c）の走査速度が50 mVs^{-1}の CV 測定後の XRD 回折パターンから，8.98°，19.08°に［Co(en)$_3$］を層間イオンとする層状マンガン酸化物の回折パターンが残っていたが，11.98°に新たなピークが観測された．CV 測定前の XRD 回折パターンと同位置にピークが観測されたことから，CV 測定後でも［Co(en)$_3$］を含んだ層状構造が維持されたと考えられるが，一部電解質イオンである硫酸ナトリウムに置換されたと考えられる．XRD 結果からも，走査速度が遅い場合，層間の［Co(en)$_3$］錯体が脱離することでキャパシタンスが減少したと考えられる．走査速度が速い場合，CV 測定後も［Co(en)$_3$］を含んだ層状構造が維持できキャパシタンスが安定したと考えられる．

４．結言

竹炭と CNT の混合溶液に対して電気泳動時間を系統的に変更して，膜厚が異なる炭素系混合電着膜を作製した．膜厚の異なる基板に対して，三電極式セルにより［Co(en)$_3$］Cl$_3$を含む MnSO$_4$水溶液のアノード電解を行い，層間に［Co(en)$_3$］を含む層状 MnO$_2$薄膜の作製を行った．電気化学的測定の結果から，炭素系混合電着膜の膜厚により電気化学的特性に違いがみられた．電気泳動時間８分で作製した膜がキャパシタおよびサイクル安定性ともに最適な値を示し，初期キャパシタンスは854.1 Fg^{-1}で，50サイクル目（789.9 Fg^{-1}）までの減少率が7.52 %であった．さらに，最適な条件で作製した膜に対して，走査速度を変更して，走査速度に対する影響を調べた．走査速度を速く設定することによって，電解質である Na$_2$SO$_4$と層間イオンである［Co(en)$_3$］との交換反応を抑えられるため，サイクル数に伴うキャパシタンスの減少が低くなることがわかった．

謝　辞

本研究は JSPS 科研費 JP19K05007の助成を受けたものです．

５．参考文献

1）経済産業省「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」成長戦略会議資料（2020年12月25日発行）https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012-2.pdf,（2021年12月1日　最終確認日）．

2）M. C. Ho, C. H. Chao, A. Y. Lo, C. H. Chen, R. J. Wu, M. H. Tsai, Y. C. Huang, W. T. Whang, Mater. Chem. Phys., 141, p.920 (2013).

Table2　Capacitances and reduction rate of the obtained MnO$_2$ film at different scan rates.

Scan rate	5 mVs^{-1}	10 mVs^{-1}	20 mVs^{-1}	30 mVs^{-1}	40 mVs^{-1}	50 mVs^{-1}
2nd cycle (Fg^{-1})	974.2	600.7	849.9	495.9	446.1	584.2
50th cycle (Fg^{-1})	374.2	291.5	789.9	434.0	454.0	563.6
Decreasing rate (%)	61.6	51.5	7.1	12.5	-2.9	3.5

3）A. Y. Lo, L. Saravanan, C. M. Tseng, F. K. Wang, J. T. Huang, ACS Omega, 5, p.578 (2019).
4）M. Xu, L. Kong, W. Zhou, H. Li, J. Phys. Chem., 111, p.19141 (2007).
5）A. Noori, M. F. El Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, M. F. Mousavi, Chem. Soc. Rev., 48, p. 1272 (2019).
6）S. L. Suib, Acc. Chem. Res., 41, p. 479 (2008).
7）G. L. Xu, Y. F. Xu, J. C. Fang, F. Fu, H. Sun, L. Huang, S. H. Yang, S. G. Sun, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, p. 6316 (2013).
8）K. J. Zhang, P. X. Han, L. Gu, L. X. Zhang, Z. H. Liu, Q. S. Kong, C. J. Zhang, S, M. Dong, Z. Y. Zhang, J. H. Yao, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, p. 658 (2012).
9）A. L. M. Reddy, . M. M. Shaijumon, S. R. Gowda, P. M. Ajayan, Nano Lett., 9, p. 1002 (2009).
10) S. H. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. L. Zong, Y. F. Zhu, J. Phys. Chem. C, 112, p. 5307, (2008).
11) B. A. Pinaud, Z. B. Chen, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, J. Phys. Chem. C, 115, p. 11830 (2011).
12) D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Mui, G. Gardner, Z. J. Zhang, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, J. Li, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, J. Am. Chem. Soc., 135, p. 3494 (2013).
13) T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 134, p. 18153 (2012).
14) A. Indra, P. W. Menezes, I. Zaharieva, E. Baktash, J. Pfrommer, M. Schwarze, H. Dau, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 52, p. 13206 (2013).
15) F. L. Zhou, A. Izgorodin, R. K. Hocking, L. Spiccia, D. R. MacFarlane, Adv. Energy Mater., 2, p. 1013 (2012).
16) H. Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, p. 14010 (2012).
17) A. M. El-Sawy, C. K. King'ondu, C. H. Kuo, D. A. Kriz, C. J. Guild, Y. T. Meng, S. J. Frueh, S. Dharmarathna, S. N. Ehrlich, S. L. Suib, Chem. Mater., 26, p. 5752 (2014).
18) W. Xiao, D. L. Wang, X. W. Lou, J. Phys. Chem. C, 114, p. 1694 (2010).
19) Y. P. Xiao, W. J. Jiang, S. Wan, X. Zhang, J. S. Hu, Z. D. Wei, L. J. Wan, J. Mater. Chem. A, 1, p. 7463 (2013).
20) L. Li, X. H. Feng, Y. Nie, S. G. Chen, F. Shi, K. Xiong, W. Ding, X. Q. Qi, J. S. Hu, Z. D. Wei, ACS Catal., 5, p. 4825 (2015).
21) D. Bélanger, T. Brousse, J.W. Long, Interface, 17, p. 49 (2008).
22) M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chem. Mater., 16, p. 3184 (2004).
23) M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chem. Mater., 14, p. 3946 (2002).
24) H. Kim, B.N. Popov, J. Electrochem. Soc., 150, D56 (2003).
25) F. Y. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. L. Tao, J. Chen, Chem. Mater., 22, p. 898 (2010).
26) A. Y. Lo, L. Saravanan, C. M. Tseng, F. K. Wang, J. T. Huang, ACS Omega, 5, p. 578 (2019).
27) T. Bordjiba, D. Bélanger, J. Electrochem. Soc., 156, A378 (2009).
28) X. Dong, W. Shen, J. Gu, L. Xiong, Y. Zhu, A. H. Li, J. Shi, J. Phys. Chem. B, 110, p. 6015 (2006).
29) R. K. Das, B. Liu, J. R. Reynolds, A. G. Rinzler, Nano Lett., 9, p. 677 (2009).
30) Z. Fan, J. Chen, M. Wang, K. Cui, H. Zhou, Y. Kuang, Diam. Relat. Mater., 15, p. 1478 (2006).
31) S.B. Ma, K.W. Nam, W.S. Yoon, X.Q. Yang, K.Y. Ahn, K.H. Oh, K.B. Kim, J. Power Sources., 178, p. 483 (2008).
32) K. Okamura, R. Inoue, T. Sebille, K. Tomono, M. Nakayama, J. Electrochem. Soc., 158, A711 (2011).
33) S.C. Pang, M.A. Anderson, J. Mater. Res., 15, p. 2096 (2000).
34) K. Ooi, J. Ion Exchange, 12, p. 47 (2001).
35) S. Turner, P. R. Buseck, Science, 212, p. 1024 (1981).
36) B. Lanson, V. A. Drits, E. Silvester, A. Manceau, Am. Mineral., 85, p. 826 (2000).
37) D. C. Golden, C. C. Chen, J.B. Dixon, Clays Clay Miner., 35, p. 271 (1987).
38) S. Ching, D. J. Petrovay, M.L. Jorgensen, S. L. Suib, Inorg. Chem., 36, p. 883 (1997).
39) Y. F. Shen, S.L. Suib, C.L. O'Young, J. Am. Chem. Soc., 116, p. 11020 (1994).
40) M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, Chem. Letter., 33, p. 670 (2004).
41) K. Tomono, R. Sakamoto, A. Shibata, S. Kikuchi, J. Tech. Research., 62, p. 19 (2019).
42) R. Okiguchi, Y. Yoshinaga, K .Tomono, Bull. Institu. Sci. Tech., Kanto Gakuin Univ., 49, p. 11 (2021).

チェーン伸び試験機の設計および製作

堀　田　智　哉*
長谷川　拓　未*
戸　嶋　玲　斗**

Design and Manufacture of Chain Elongation Experimental Device

by

Tomoya HOTTA
Takumi HASEGAWA
Akito TOJIMA

要　旨

近年，スポーツ用自転車の販売台数が急速に増加している．自転車を長く使用するためには，自転車の駆動に使用されるチェーンの寿命を延長することが必要である．チェーンはピンとブッシュおよびそれらを挟むプレートで構成されており，ピンとブッシュが摩耗することでチェーンが伸びる．潤滑剤をチェーンに塗布するとこの摩耗が抑制され，チェーンの寿命を延ばすことができる．この伸び量は潤滑剤の性能によって変化する．チェーン用潤滑剤の性能試験をおこなうためには，チェーン試験機の製作が必要である．そこで本研究では，このチェーンの伸び量を測定する装置を製作した．装置は自転車の駆動状況を再現できる構造とした．チェーンに400 N を負荷し，回転速度200 min^{-1}で300時間運転させた時，伸び量は潤滑油なしが 2.13 mm，潤滑油ありが0. 39 mm となった．

Abstract

Recently, the number of sports bikes sold has grown rapidly. In order to use a bicycle for a long time, it is necessary to extend the life of the chain to drive the bicycle. The chain consists of pins, bushes, and plates that sandwich them, and the chain extends due to the pins and bushes wear. The application of a lubricant on the chain eliminates this wear and prolongs the lifetime of the chain. The performance of the lubricant depends on this amount of elongation changes. it is necessary to manufacture a device to measure the performance of the chain lubricant. Therefore, in this study, we produced the device for measuring chain elongation. This device was designated to a structure that can replicate the riding situation of the bike. The chain was loaded 400 N and operated at a speed of 200 min^{-1} and 300 hours of operation. Consequently, the chain elongation was 2.13 mm without lubrication oil and 0.39 mm with lubrication oil.

* 機械学系　** 大学院機械工学専攻

2021 年 11 月 12 日受理

1．はじめに

自転車は通勤，通学など広く人々に利用され，鉄道や自動車とともに重要な交通手段の一つである．また，健康増進や低炭素化への意識の高まりを背景に，自転車利用ニーズが高まっている．さらに2020年から新型コロナウイルス感染症が流行し，公共交通機関での通勤・通学を避ける，運動不足を解消するなどの理由で，自転車を利用する人がさらに増加している．（財）自転車産業振興協会の報告[1]を元に年間販売台数をまとめたものを**図１**に示す．ここ数年で，スポーツ車および電動アシスト車の需要が増加傾向にあり，長距離・長時間の移動に利用されることが増加していると考えられる．そのため，チェーンの寿命を延ばすことは重要である．

野口，小川らの研究[2]では，クラウニング加工をピンに施すことや，圧入後のブッシュ内面形状変化を考慮することにより接触領域を拡大し，接触面圧を小さくする対策を施すことによって摩耗量を減少させた．中込の研究[3]では，あらかじめチェーンに予張力加工を施した場合，疲労特性にどのような影響をおよぼすかについて，荷重と荷重保持時間の相違が疲労強度および伝動におけるチェーンの伸びにどのような影響をおよぼすかについて検証をおこなった．中込，水野らの研究[4]では，供試片の穴部に押し広げ加工を施さない場合と，施した場合を考え，各々における，予荷重の効果，ブシュはめあい力の影響，およびこの両者の重畳効果について，実験値と理論値を求めて，考察している．しかしこれらの研究は，チェーンのピン，ブッシュおよびプレートなどチェーンの構成部品の強度および耐久性に関する研究であり，潤滑油と摩耗に関する研究はおこなわれていない．

そこで本研究では，チェーンに有効な潤滑油を開発することを目的に，チェーンの摩耗を計測するための試験機の製作をおこなった．

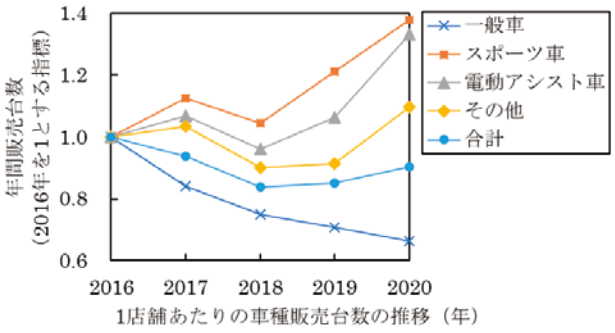


図１　車種別販売台数の推移

2．チェーンの寿命とその原因

自転車で用いるチェーン（**図２**）は，信頼性の高い動力伝達機械要素である．チェーンの寿命はチェーン自身の伸びで決まる．チェーンが張られる２軸は，基本的には固定されているので，チェーンが伸びてしまうと，スプロケットとの間に空転が生じてしまう．一般的な用途においては，チェーンが全長に対して３％程度伸びると，スプロケットとの間に空転が生じて，寿命と判断される[2]．

チェーンの伸びの原因は，運転中のピンとブッシュの摩耗である．チェーンは内リンクと外リンクが互いに引張り合いながら，ピンとブッシュの箇所で屈曲するため，**図３**に赤く示した箇所がしゅう動し，摩耗する．したがって，チェーンの伸びを抑制するためには，設計的な工夫に加えて，潤滑油による摩耗低減が重要である．油があれば，油膜がチェーンのしゅう動面を保護するため，伸びが抑制される．したがって，潤滑油の保護性能によってチェーンの寿命が変わるため，最適な潤滑油を選定する必要がある．

図４は一般的なマシンオイルを使った場合の伸びの傾向である．運転し始めると，最初の段階ではチェーンに初期伸びが発生する．この初期伸びはチェーンがスプロケットに噛み合って，よくなじむまでに発生するものであり，これを過ぎ

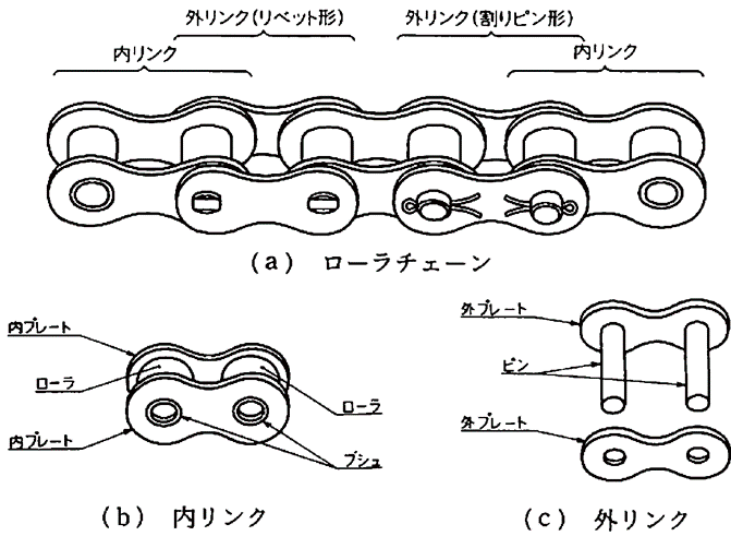


図２　チェーンの構造[5]

ると，ほぼ一定の割合で摩耗が進む．このときに発生する伸びを定常伸びと呼ぶ．

3．試験機

3．1　試験条件

試験機を設計するにあたって，まずはチェーンの仕様，スプロケットの仕様，回転速度，運転時間および荷重を定める必要がある．

現在の自転車チェーンはJIS D 9417で定められており，チェーンの種類は，形式，ピッチおよび内リンク内幅が**表1**に示す3種類が規格として存在する．しかし，自転車用チェーンは内リンク幅（**図5**）が狭く，触針式表面粗さ計によって摩耗量を測定することが困難である．潤滑油の評価をおこなうにあたっては，摩耗量や摩耗箇所なども含めた総合的な評価も必要となる．本研究では，摩耗量の測定はしないが，今後の研究の発展性も考え，試験機はJIS B 1801に規定されている伝動用ローラチェーンのうち，自動車用チェーンと同一のピッチかつピン長さの長い内リンク内幅の広い，呼び番号40のチェーンを使用することにした．

スプロケットの歯数は，現在市場に出回っている自転車の歯数を参考に，フロント（駆動）側を40T，リア（従動）側を20Tとした．また同様に，前後スプロケット芯間距離は400 mmとした（**図6**）．必要なチェーンのリンク数は式（1）によって求めることが可能である．

$$L_p = \frac{N_1 + N_2}{2} + \frac{2L}{p} + \frac{\left(\frac{N_1 - N_2}{2\pi}\right)^2}{\left(\frac{2L}{p}\right)} \quad (1)$$

ここで，L_p：チェーンの総リンク数
N_1：大スプロケットの歯数
N_2：小スプロケットの歯数
L：スプロケットの芯間距離（mm）
p：チェーンのピッチ（mm）

したがって，式（1）に選定した条件を代入するとチェーンのリンク数は94と求められる．

駆動スプロケットの回転数と自転車の走行速度の関係は式（2）で表される．

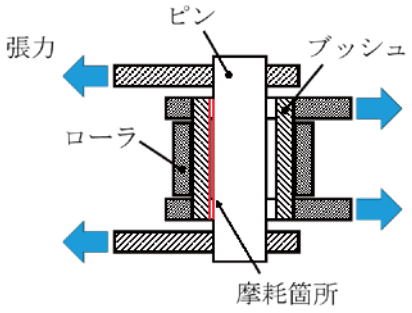


図3　ブッシュとピンのしゅう動面

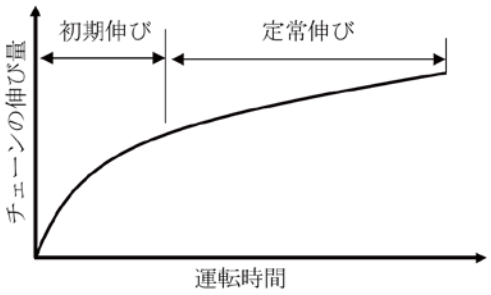


図4　チェーンの伸び

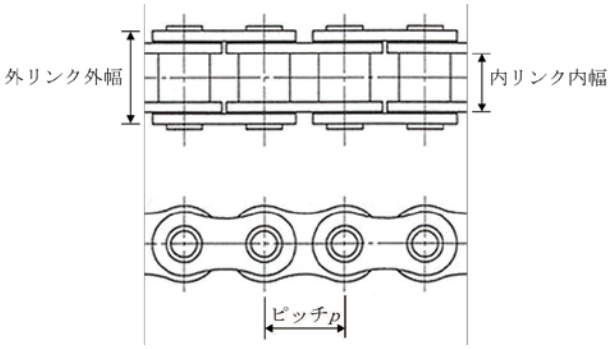


図5　チェーンのピッチと幅

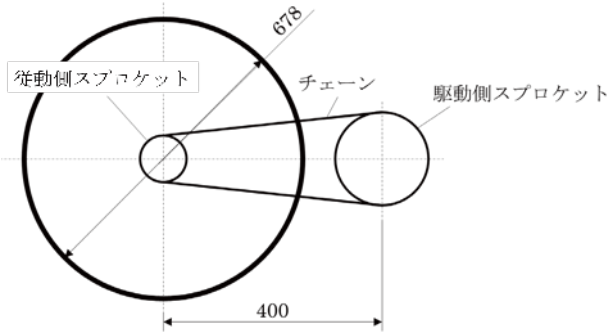


図6　自転車の駆動系の構成

表1　自転車用チェーン（JIS D 9417）

呼び	形式	ピッチ(mm)	内リンク内幅(mm)	主な用途
1/2×1/8（081C）	I	12.7	3.3	単段伝動
1/2×3/32（082C）	I	12.7	2.38	多段（ディレーラ）伝動
1/2×3/32（082C）	II	12.7	2.38	多段（ディレーラ）伝動

※ローラチェーンの形式をIとし，ブシュレスチェーンの形式をIIとする．

$$v = \frac{60\pi Dni}{10^6} \quad (2)$$

ここで，v：自転車の走行速度（km/h）
D：タイヤの外周直径（mm）
n：スプロケットの回転速度（min^{-1}）
i：増速比

現在，スポーツ車によく使用されるタイヤサイズは700×28C と呼ばれる規格で，その外径は678 mm である．自転車回転数は200 min^{-1}が限界であろうから，自転車の速度を50 km/h が上限となる．また，試験時間を300時間とすれば15000 km を走行するのと同じ状況を再現することになる．

走行中のチェーンの張力は，駆動側スプロケットに与えた動力，回転数および歯数より式（3）および式（4）により求めることが可能である．

$$F = \frac{60P}{\pi n D_1} \quad (3)$$

$$D_1 = \frac{p}{\sin\frac{180^\circ}{N_1}} \quad (4)$$

ここで，T：チェーンの張力（kN）
P：駆動力（W）
D_1：駆動側スプロケットの歯数

駆動力を0.35 kw とすれば，ここまでで決定した条件より，チェーンに負荷される張力は約200 N と算出される．以上より，決定された試験機の仕様を**表２**に示す．

3.2　試験機概要

試験機は**図７**に示すように，従動側スプロケット軸をばねにより押すことによって，チェーンに負荷をかける方式とした．チェーンの張力は**図８**のように上下のチェーンに分散されるため，チェーンの張力はばねによって負荷される荷重のほぼ半分になる．荷重負荷機構をスプロケット軸間に配することで，試験機全体の寸法をコンパクトに抑えることが可能である．また，チェーンの伸び量Δlは，従動側スプロケットの移動量をリニアポテンショメータによって測定する．使用するポテンショメータは，**表３**に示すものを入力電圧24 V で使用した．このリニアポテンショメータからの出力電圧をデータロガーで記録し，伸び量に変換する．

決定された仕様から設計した試験機の3D モデルを**図９**に示す．また，実際に制作した試験機を**図10**に示す．前述した試験機の構造および使用に応じて，3D-CAD（Soridworks®）で構造決定したものを，実際に製作した。部品は市販品を購入し，加工業者にて加工および黒染めをおこなった。

４．チェーンの伸び量測定

４．１　なじみ運転

チェーンは，なじむ過程でわずかに塑性変形をする．これは，摩耗には関係のない変化量であるので，あらかじめ取り除く必要がある．そこで，試験条件よりも大きな荷重かつ低速でなじみ運転をおこなう必要がある．本研究では，なじみ

表２　試験機の仕様

チェーンの呼び	40
リンク数	94
駆動側スプロケットの歯数	40
従動側スプロケットの歯数	20
スプロケットの芯間距離（mm）	400
駆動側スプロケットの回転数（min^{-1}）	200
運転時間（h）	300
チェーンの張力（N）	200

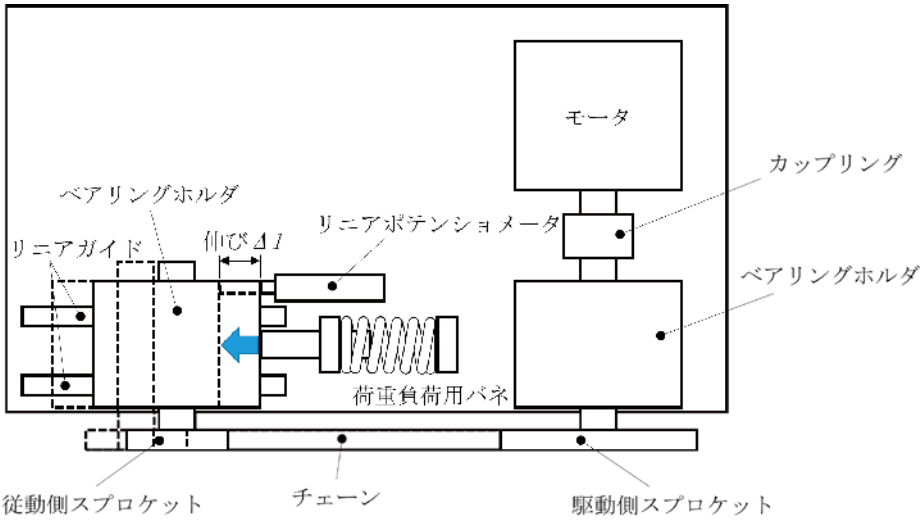


図７　試験機の構成

運転として，脱脂した新品のチェーンを負荷荷重480 N（試験荷重の120％），回転速度30 min^{-1}（試験回転数の15%）で１時間運転させた．この時に得られた伸び量を**図11**に示す．伸び量が周期的に増減していることがわかる．これは，チェーンがスプロケットにかみ合うたびにスプロケット芯間距離が短くなるためである．また，40分あたりから伸び量が一定の値に落ち着いていることが分かる．

４．２　摩耗による伸び量

なじみ運転の後，荷重400 N，回転速度200 min^{-1}で300時間運転させた．比較のため，潤滑油を塗布せずに運転をおこなったものと，潤滑油（AZ CKM-001）を塗布して運転させたものの伸び量を**図12**に示す．チェーンは初め伸び量が大きく，30時間以降は，ほぼ一定の割合で伸びていることがわかる．これは，**図３**と同じように，最初の段階で初期伸びが発生し，その後，定常伸びが発生している．300時間経過時点での伸び量は，潤滑油なしが2.13 mm，潤滑油ありが0.39 mmとなった．したがって，潤滑油ありは，潤滑油なしと比べると，試験後の伸び量を18% に抑えている．

試験後のピンの外観を**図13**に示す。潤滑油なしの場合のピンは茶褐色の摩耗痕がついている。これは，摩擦によって局所的に温度が上がり，摩擦面が急激に酸化したことにより起きるものである。対して，潤滑油有の場合では，摩耗痕の変色は見られず，範囲も狭い。

以上のことから，潤滑油が，ピンの摩耗を低減させ，チェーン伸びを抑制していることは明らかである．

５．おわりに

本研究では，自転車チェーンの運転状態を模擬し，運転中の伸び量の変化を測定する装置を設計および製作をおこなった．本研究で明らかとなったことを以下に示す．

- 新品のチェーンに負荷荷重480 N を負荷し，回転速度30 min^{-1}で1時間運転させた時，40分以降では伸び量に大きな変化はなく，0.04 mm 程度の伸び量で落ち着く．
- なじみ運転の後，荷重400 N を負荷し，回転速度200 min^{-1}で300時間運転させた時，30時間以降は，ほぼ一定の割合で伸び，最終的な伸び量は，潤滑油なしが2.13 mm，潤滑油ありが0.39 mmとなる．

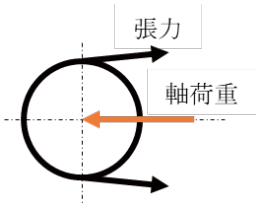


図８ 軸荷重とチェーンの張力

表３　ポテンショメータの仕様

型式	LP-50F（緑測器）
全抵抗値（kΩ）	1
全抵抗許容差	±20％
有効ストローク（mm）	55±1
単独直線性	±0.5 %
定格電力（W）	1.5
外径（mm）	□16×200
質量（g）	75
シャフト	M5

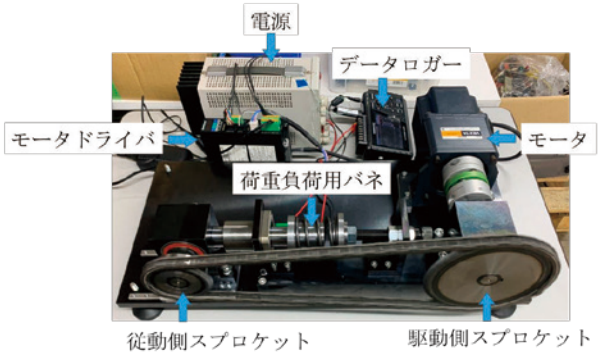


図10　試験機外観

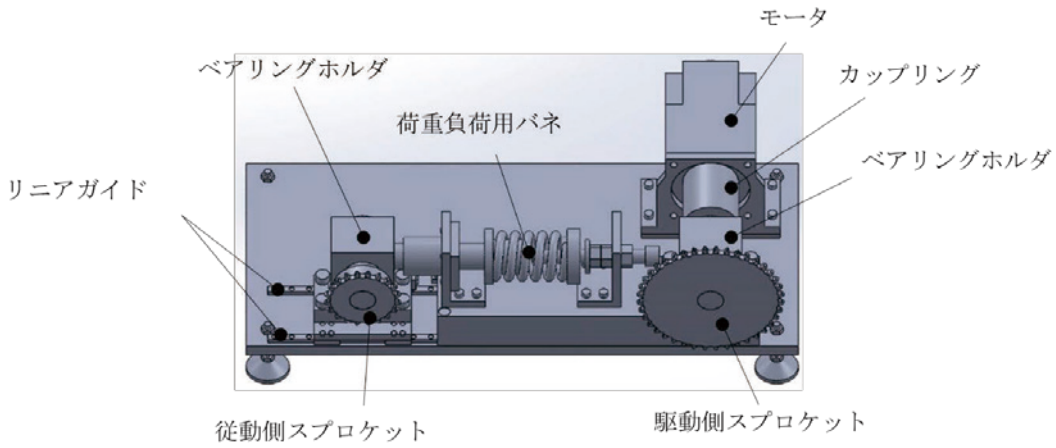


図９　試験機3Dモデル

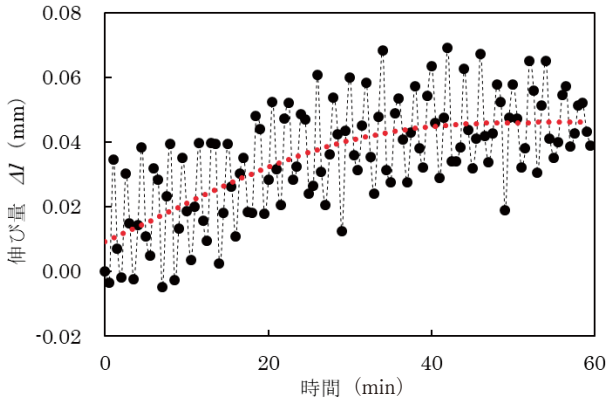


図11　なじみ運転時の伸び量

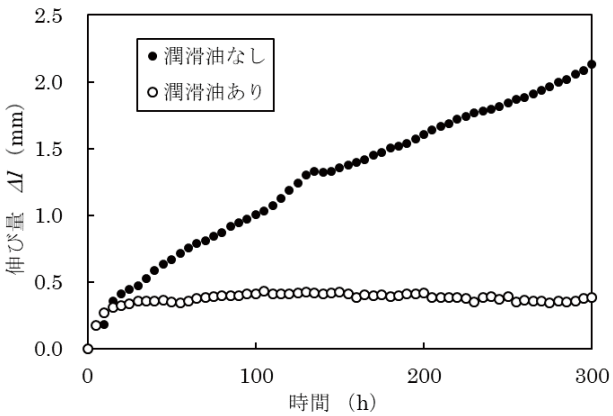


図12　チェーンの伸びと運転時間の関係

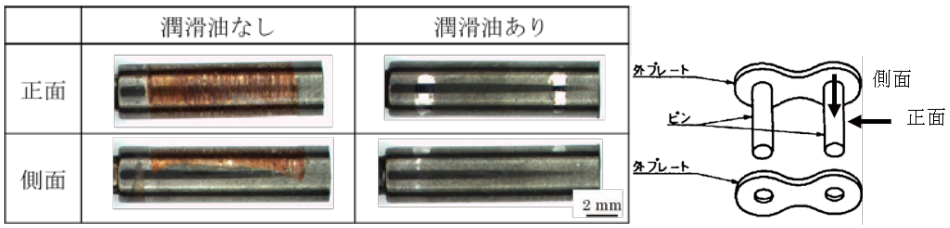


図13　試験後のピンの外観の例

謝　辞

本研究は，2020年度理工／建築・環境学会研究補助費を受けたものである．関係各所に深く感謝する．

参考文献

1）一般財団法人　自転車産業振興協会　統計（年間総括）http://www.jbpi.or.jp/statistics_list.cgi?cid=10（参照日：2021年11月12日）

2）野口昭治，小川康介：ローラチェーンのピンとブッシュ間の摩耗低減に関する研究，設計工学，51巻，7号（2016年），pp.509-518.

3）中込昌孝：ローラチェーンの予張力加工が疲労特性に及ぼす影響，精密機械，41巻，482号（1975），pp.268-272.

4）中込昌孝，水野正夫：ローラチェーンの疲れ強さに及ぼす元応力の影響，精密機械，44巻，528号（1978年），pp.1457-1463.

5）中込昌孝：チェーンのおはなし，日本規格協会（1997），p.29.

粒子画像流速測定法を用いた軌道面でのグリース流れの評価

佐　藤　遼　介*
西　澤　圭　悟**
三　和　怜　央*
宮　永　宜　典**

Evaluation of Grease Flow on Raceway using Particle Image Velocimetry

by

Ryosuke SATO
Keigo NISHIZAWA
Reo MIWA
Norifumi MIYANAGA

要　旨

本研究では，粒子画像流速測定を用いた，軸受玉が通過した後の軌道面上でのグリース流れを可視化し，評価するための新たな手法を検討した．この評価手法により, 数種類のグリースが試験され, それらの流動特性が議論された．本研究の結果は, 増ちょう剤の種類や大きさが軌道面上でのグリース流れに強く影響することを定量的に明らかにしている．また，増ちょう剤が玉に押しつぶされて軌道面に付着する場合があり，その付着部ではグリース流動が緩慢になることも確認された．

Abstract

A novel method for visualizing and evaluating grease flow on the raceway after the bearing ball passed, using the particle image velocimetry, was examined in this study. By this method, different types of greases were tested and their flow properties were discussed. The results quantitatively revealed that the type and size of thickener strongly affected the grease flow on the ball-raceway. In some cases, the thickener was crushed by the ball and adhered on the raceway, where the flow speed was slow.

キーワード：Urea grease, grease flow, ball bearings, particle image velocimetry, rheology

* 大学院機械工学専攻 ** 理工学部機械学系
2021 年 12 月 13 日受理

1．緒　言

脱炭素化社会に向けた社会的な動向に伴い，自動車や産業機器のさらなる省エネルギー化が求められている．転がり軸受は，機械の回転運動を支える要素部品であり，エネルギー損失の低減に寄与するキーテクノロジーとして，高効率・低トルク化に関するさまざまな研究が行われている[1]．

転がり軸受の多くはグリース潤滑で使用されており，そのトルクは，軌道面やその近傍でのグリースの流動状態により主たる影響を受けることが知られている[2]．そのため，レオロジー測定などの従来からのグリース評価からのみでは，軸受特性を整理しきれないことも多い．近年では，X 線 CT[3] や中性子イメージング技術[4] を用いて，軸受内でのグリース挙動が観察されているが，軌道面やその近傍でのグリースの流動状態を明らかにするまでには至っていない．

そこで著者らは既報[5] において，粒子画像流速測定法を用いた新たなグリース流動の評価法を提案し，転動体により軌道面から押しのけられたグリースが再び軌道面に戻る流れ（再流動）について検討した．また，バルクの流動性に関連する特性値のなかでも，粘性移行応力と良い相関があることを明らかにした．しかし既報では，実験装置の制約から，純すべり条件での流動解析に限られており，転がり軸受と同等の潤滑状態を模擬できていなかった．

そのため本研究では，Ball-on-Disk 型の実験装置を製作し，転がり接触下における，軌道面でのグリース流動状態を可視化し，評価する手法を検討した．本報では，解析方法および評価条件の影響を検討した結果について報告する．

2．実験

2．1　実験装置と方法

Fig.1に実験装置の概要を示す．本装置は Ball-on-Disk 型を採用しており，Disk に転動体に相当する Ball をばね力により押し当てて，接触させる構造になっている．Disk はサファイヤガラス製（直径105mm，厚み12mm），Ball は SUJ2 製（直径22mm）となっている．また，Disk と Ball はそれぞれ独立のモータによって回転し，接触点を転がり／すべり状態にコントロールすることができる．装置上部に設置した高速度カメラによって，軌道面でのグリースの挙動を *in-situ* 観察することができる．

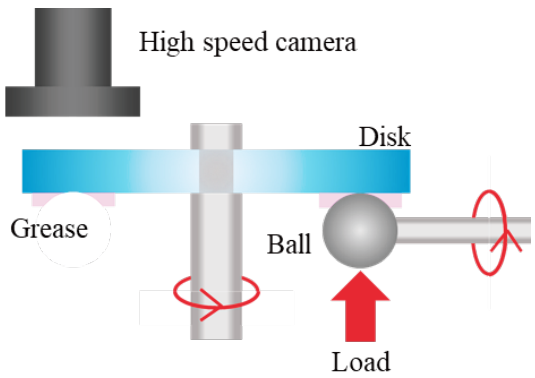


Fig.1　Schematic of experimental device for evaluating grease flow on raceway

本実験では，Disk および Ball の回転数を調整して，すべり率を0% とした純転がり条件でおこなった．ここで，すべり率Σは式（1）で定義される[6]．

$$\Sigma = 2(u_D - u_B)/(u_D + u_B) \quad (1)$$

u_D は接触部分における Disk の周速度，u_B は接触部分における Ball の周速度である．

実験は一定の回転数および接触荷重の下でおこなった．Disk 表面にグリースを厚みが10μm 程度となるように塗布し，Ball が転がりながら通過した後の流動状態を観察した．粒子画像流速測定法により流速分布を求めるために，Disk を設定した周回数で停止し，その後0.1秒間を高速度カメラにより撮影した．フレームレートを1000fps とし，解析領域（縦×横＝1.5mm ×3.0mm）を110×380に分割し，格子点での流速を求めた．

本実験で設定した最大周速の場合，Disk は減速を始めて停止するまでに約135°回転する．そのため，撮影位置は Disk と Ball の接触点から，それ以上回転した位置とする必要がある．そこで，135°，180° および270° の位置で予備実験をおこない，結果が概ね等しいことを確認した．そのため実験では，撮影位置を接触点から180° 回転した位置とした．なおこれは，周速2m/s で実験をおこなったとき，Ball が通過してから約0.1秒後のグリースの流れを観察していることに相当する．

2．2　供試グリース

供試グリースには，ポリ-α-オレフィン（PAO）を基油とした，３種類の脂環式ウレアグリースを使用した．これらのグリースには，添加剤は一切含まれていない．**Table1**に供試グリースの性状を示す．UG-C については，増ちょう剤粒径が10μm を超えないように調整した．UG-A では増ちょう剤粒径の調整を行っていない．粒子画像流速測定のため，各グリースに，平均粒径が3.5~4.5μm の蛍光トレーサ粒子を0.2mass% 混合させた．**Fig.2**に本実験で使用した増ちょう剤の走査型透過型電子顕微鏡（STEM）による観察結果を示す．観察には，透過観察による希釈および脱油が必要であるが，脱油によって得られたエアロゲルの繊維はもとの状態と変化していないことがわかっている[7]．また，希釈により増ちょ

Table1　Characteristics of test greases

Grease		UG-A	UG-C
Base oil	Type	Poly- α -olefin (PAO)	
Thickener	Isocyanate	Methylene diphenyl isocyanate (MDI)	
	Urea type	Alicyclic urea	
	Content, %	15%	
Thickener size		-	<10μm
Worked penetration		258	228

う剤の間引きが起こるため，かえって個々の形状をより鮮明に観察することができる．

3．実験結果および考察

3．1　グリース流れの観察および流速分布解析

周速0.2m/s, 荷重3N（ヘルツ圧0.48GPa）の条件において，UG-A と UG-C を Ball が10回かき分けた後（Disk が10周した後）の軌道面の画像を **Fig.3**に示す．図中の矢印は Disk の回転方向を示している．両グリースでブランチパターンが形成されていることがわかる．また, UG-A では軌道中央部に，増ちょう剤が付着していることが確認された．UG-C においては，そのような付着は見られなかった．

Fig.4に粒子画像流速測定法により流速分布を求めた結果を示す．UG-A は軌道中央部での流速が小さく，軌道面に残留した増ちょう剤周辺では，ほとんど流動がみられないことがわかる．また，ブランチパターンの周辺で，流速が大きいところもある．一方, UG-C は軌道中央部での流速が大きかった．UG-C は増ちょう剤粒径が小さく，軌道中央部で基油や極微量のグリースが活発に流動したことを示している．

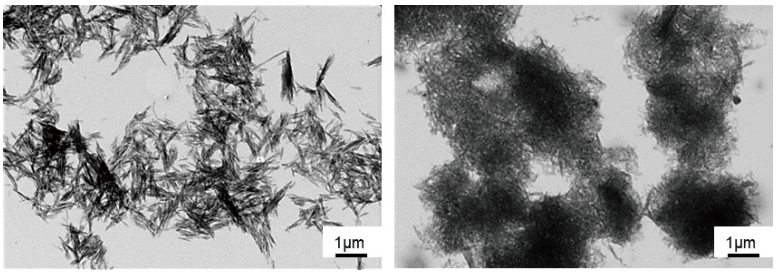
3．2　荷重の影響

Fig.5は接触荷重の影響について，解析領域の各格子点での流速をヒストグラム表示した結果を示している．荷重50N（ヘルツ圧1.2GPa）の方が低流速（<0.1mm/s）の割合が増加していることがわかる．荷重の増加によってヘルツ接触幅が広くなり，**Fig.6**に示したように，増ちょう剤の付着幅が広がったためだと考えられる．

3．3　周回数の影響

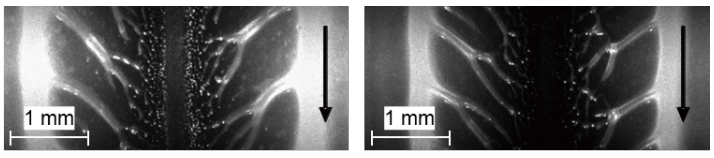
Fig.7は，横軸に各グリースをかき分けた回数（以下，周回数），縦軸に低流速（<0.1mm/s）の割合を示している．2種類のグリースに対して，周速度を0.2mm/s ～2m/s の範囲で評価をおこなった．ただし，周速2m/s においては，遠心力の影響が顕著となったため，周回数を10回までとした．

まず，グリース種の影響について見ると，周回数が小さいときには，UG-A の方が低流速の割合が大きいが，周回数が大きくなるほどその割合は低下し，周回数が100回を超えたあたりからは，グリース種の影響はほとんどないといえる．UG-C は，3.1節や **Fig.8**からもわかるように，増ちょう剤が軌道面に残留しにくい．転動体が数回通過すると軌道面から排除され，基油や極微量のグリースが活発に流動しているため，低流速の割合が低く，周回数を重ねてもあまり変化しなかったと考えられる．UG-A については，3.1節や Fig.8からもわかるように，増ちょう剤が軌道面に付着，残留しやすく，そこでの流動がほとんど見られないため，低流速の割合が大きいが，周回数を重ねるにつれて，残留グリースが徐々に排



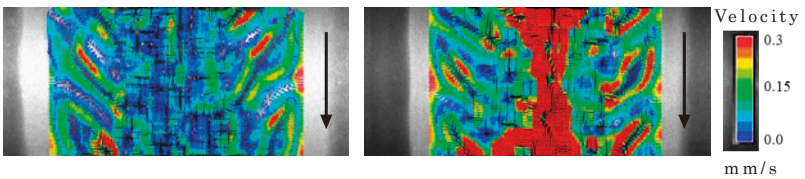
(a) UG-A　　(b) UG-C

Fig.2　STEM images of thickeners



(a)　UG-A　　(b)　UG-C

Fig.3　Images of grease flow



(a)　UG-A　　(b)　UG-C

Fig.4　Flow velocity distributions by particle image velocimetry

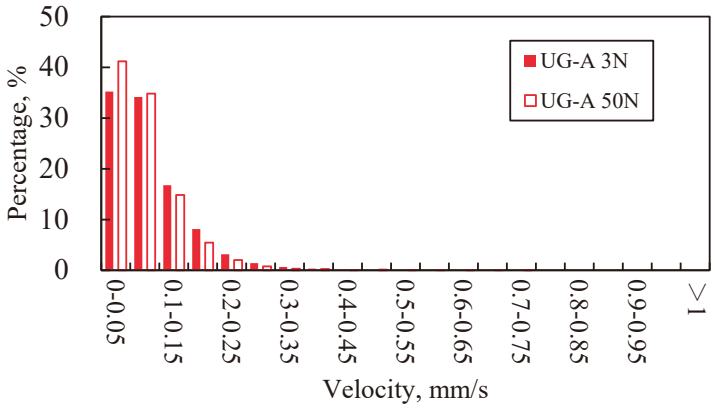
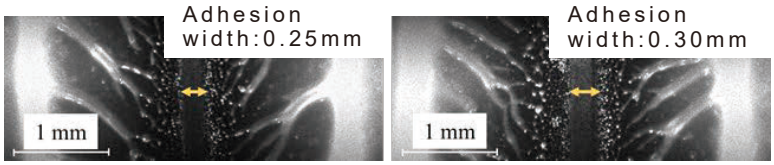


Fig.5　Histogram of velocity distribution



（a）3N　　（b）50N

Fig.6　Effect of contact load on adhesion width

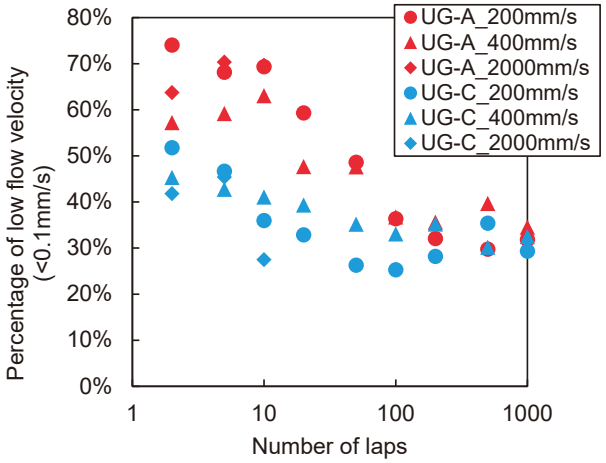


Fig.7　Relationship between percentage of low flow velocity and number of laps

除され，UG-C と同じような割合まで低下するものと考えられる．

つまり，UG-C は UG-A に比べて，グリースが軌道面に侵入した場合に，Ball によってより早く排除され，その後は微量のグリースや基油によって潤滑できるといえる．このように，本手法は個々のグリースのチャネリング性やチャーニング性を，軌道面において，相対評価することができる．

次に，周速の影響について見ると，周回数が小さいときには，その影響は明確ではない．このときには，周速よりも，増ちょう剤が軌道面中央に付着し残留したかどうかが支配的なためであると考えられる．一方，周回数が大きいときは，軌道面中央からは増ちょう剤が排除され，低流速部はブランチパターン周辺のみとなるため，周速によらずほぼ一定値になったと考えられる．

4　結言

本研究では，Ball-on-Disk 型の実験装置を用いて，玉が純転がり条件で通過した後の軌道面でのグリースの流動状態を，粒子画像流速測定法によって可視化し，評価する方法を検討した．本研究の成果は以下のとおりである．

（1）本手法により，さまざまな評価条件やグリース種による，軌道面での流動状態の違いを明確にすることができる．

（2）軌道面に付着，残留している増ちょう剤周辺では，ほとんど流動が見られない．

（3）本手法により低流速部割合と周回数の関係を得ることで，グリース毎の軌道面からの排除されやすさを明確化することができる．このことは，グリースのチャーニング性やチャネリング性を評価するにあたって有効である．

参考文献

1）外尾道太：グリースによる転がり軸受の低トルク化技術，トライボロジスト，61，2，（2018），pp. 69-74.

2）日本トライボロジー学会グリース研究会編：潤滑グリースの基礎と応用，養賢堂，（2007）.

3）Takashi Noda, Kenichi Shibasaki, Shinji Miyata, and Masato Taniguchi: X-Ray CT Imaging of Grease Behavior in Ball Bearing and Numerical Validation of

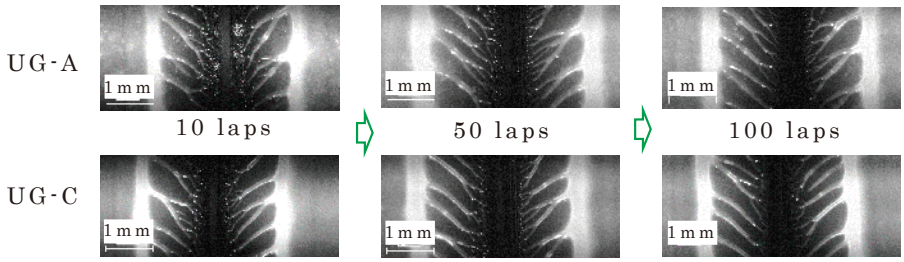


Fig.8 Images of grease flows in 10, 50, and 100 laps

Multi-Phase Flows Simulation, Tribology Online, 15, 1, (2020), pp. 36-44.

4) Kazumi Sakai, Yusuke Ayame, Yoshimu Iwanami, Nobuharu Kimura, and Yoshihiro Matsumoto: Observation of Grease Fluidity in a Ball Bearing Using Neutron Imaging Technology, Tribology Online, 16, 2, (2021), pp. 146-450.

5) 二瓶美摘，三和怜央，宮永宜典：転がり軸受のトルクに及ぼすグリースレオロジーの影響，研究報告，63，pp. 45-49.

6) 山本雄二，兼田楨宏：続・トライボロジー，理工学社，(2013).

7) 小野田絵里，野木高，森内勉：グリース増ちょう剤の観察技術，トライボロジスト，66，9，(2021)，pp. 676-681.

マスク材の動的粘弾性特性を利用したマイクロブラスト加工による加工断面形状の制御

高　田　幹　斉*
浜　本　真　央*
柳　生　裕　聖**

Processing Cross-sectional Shape Control of Micropowder Blasting using Dynamic Viscoelasticity of Mask

by

Mikinari TAKADA
Mao HAMAMOTO
Hiromasa YAGYU

要　旨

本報ではガラス基板に加工される微細な溝の断面形状の制御を実現するために，マスク材の温度を制御する新しいマイクロブラスト加工法を提案する．マイクロブラスト加工用の市販マスク材の動的粘弾性特性の温度依存性を分析することにより，マイクロブラスト加工装置に設定できる温度制御システムを設計した．マイクロブラスト加工によるマスク材の摩耗量は，動的粘弾性特性の損失正接（tanδ）に依存し，加工温度が100℃のとき最大値を示した．さらに，加工温度を変えることにより，マスク付ガラス基板に加工されたラインパターンの断面形状を制御可能であり，加工温度が109℃のとき，幅の小さい溝加工が可能なことを確認した．

キーワード：フォトリソグラフィ加工，動的粘弾性，微細流路

Abstract

New micropowder blasting system with controlling a mask temperature is proposed to realize a control of cross-sectional shape of the processing channel on a glass substrate in this paper. From an analysis of processing temperature dependence of dynamic viscoelastic properties of the commercial mask material for micropowder blasting, temperature control system which can be set to the micropowder blasting machine was designed. An erosion of the mask during micropowder blasting depends on the loss tangent in dynamic viscoelasticity, and showed maximum value at the mask temperature of 100°C. Moreover, we confirmed that changing the processing temperature can be controlled the processing line pattern profile on the glass with the mask, and a small width channel is realized the processing temperature of 109°C.

Key Words: Photolithography, Viscoelasticity, Microchannel

* 関東学院大学大学院工学研究科機械工学専攻　** 関東学院大学理工学部理工学科機械学系
2021 年 12 月 14 日受理

1．はじめに

マイクロブラスト加工はMEMS[1), 2)]やmicroTAS[3)~5)]の分野で，ガラスやシリコンなどの脆性材料の加工を高速に加工できる技術である．加工形状のアスペクト比（加工深さ／加工幅）と加工断面形状は用途により変化するため，マイクロブラスト加工による溝や穴の形状を制御することが重要となる．マイクロブラスト加工は，基板上にマスクパターンを作製し，ノズルから微細な投射材を高圧で試料に噴射し，材料表面を切削，または破壊する加工法である[6)]．また，基板の表面全体を加工するために，基板またはノズルが一定の速度（X方向），一定ステップ（Y方向）で移動することにより，繰返し加工される．

マイクロブラスト加工により基板上に微細なマスクパターンを作製するためには，フォトリソグラフィ加工が可能であり，ブラスト加工に対して耐摩耗性を有するマスク材が必要となる[6)]．高分子材料の摩耗量は反発弾性に反比例することがわかっているため[7)]，マスク材として高分子レジストが使用されている．

マイクロブラスト加工においてマスク材のフォトリソグラフィ加工が不可能なポリウレタンなどの高分子材料の場合は，ブラスト加工によるマスク材の摩耗量は，マスク材の動的粘弾性に依存し，マスク材の磨耗量は加工温度が動的粘弾性の損失正接 tan∂のピーク温度のとき最大となることがわかっている[8)]．また，マスク材の動的粘弾性はマスク材の温度によって変化するため，基板上の加工幅は加工温度によって変化することが報告されている[(8)]．しかし，フォトリソグラフィ加工により微細なマスクパターンを基板上に形成できるフォトレジストなどのマスク材については，加工形状の加工温度による影響に関する報告は存在しない．

本研究では，汎用ブラスト加工用ネガ型ドライフィルムレジストの動的粘弾性特性（貯蔵弾性率 E'，損失弾性率 E''，および損失正接 tan∂）の，測定結果を基にしてマイクロブラスト加工装置に設置可能な温度制御システムを設計しマスク材の摩耗量と加工温度の関係を確認した．さらに，ラインパターンマスクを用いたときにガラス基板に加工される加工断面形状と加工温度の関係を明らかにした．

2．実験方法

2．1　実験材料

マスク材はブラスト加工用ネガ型ドライフィルムレジスト（三菱製紙，MS7050，厚さ50 μm）を使用した．また，ガラス基板はソーダライムガラス（松浪硝子，S1225，26mm × 76 mm）を使用した．**図1**に露光（積算露光量30 mJ/cm^2）したマスク材の動的粘弾性特性（周波数10 Hz，温度範囲-100～200° C，動的ひずみ0.03％）の測定結果を示す．マスク材の損失弾性率 E'' と損失正接（tan ∂）のピーク温度は-10℃と80℃であることが確認された．

2．2　マスクパターンの作製

図2にマイクロブラスト加工法の概要を示す．フォトリソグラフィ加工によりガラス基板上にラインパターンマスク（L/S200 μm）を形成しマスク付ガラス基板を作製した．ガラス基板にドライフィルムレジストを貼り付け，ラインパターンマスクの上からマスクアライナを用いて紫外線を露光（積算露光量30 mJ/cm^2）した．さらに現像液（0.2% 炭酸ナトリウム）を用いて現像（90 s）し，純水で水洗した．

2．3　ブラスト加工

表1にブラスト加工における加工条件を示す．マスク付ガラス基板に投射材（Al_2O_3，平均粒子径25 μm）を圧力0.3 MPa，ノズルの走査速度1000 mm/min，移動ステップ5 mmで投射し，マスク開口部のガラス基板を加工した（**図3**）．なお，本研究ではマイクロブラスト加工における1回の加工回数を「1 pass」と表し，加工温度は加工中にセンサで計測された温度とした．

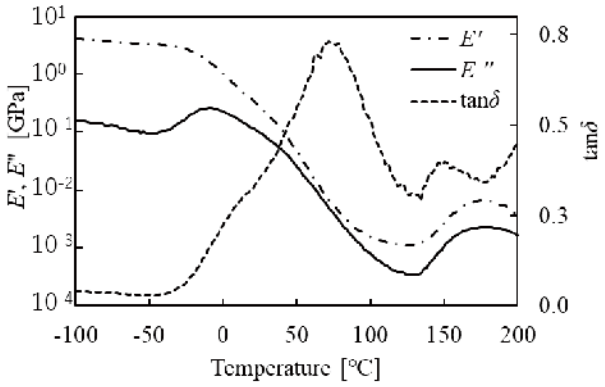


Fig.1　Dynamic viscoelastic properties (storage modulus E', loss modulus E'', and loss tangent tan δ) as a function of temperature

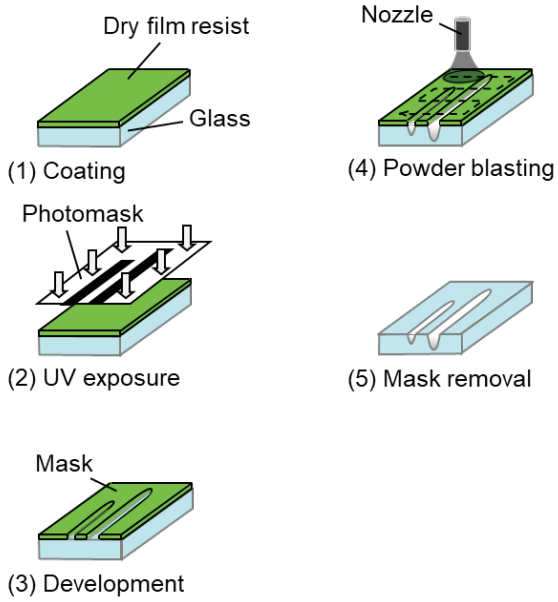


Fig2　Schematic illustration of micropowder blasting process

２．４　加工用温度制御システム

図４にマイクロブラスト加工用温度制御システムの概略図を示す．温度制御システムは，ポリイミド製フィルムヒータ（ジコー，PIFH-TC，200 mm ×100 mm），アルミ板（厚さ1 mm），温度センサ，サーモスタットで構成されており，フィルムヒータを２枚のアルミ板で挟み，表面をゴムシートで保護した．この温度制御システムをマイクロブラスト装置内に設置し加工温度を変量して加工実験を行った．

２．５　評価方法

マスク付ガラス基板は，投射回数ごとに加工領域をビニルテープで分割し，**図５**のようにビニルテープを任意の投射回数が終了後に，基板から剥がして加工した．さらに加工したマスク材の摩耗量は，ガラス基板とマスク材の高さの段差を触針式表面粗さ計（東京精密，サーフコム480A）を用いて測定した．ガラス基板上に加工されたラインパターンの断面形状は，共焦点レーザー顕微鏡（キーエンス，VK-8500）を用いて測定した．

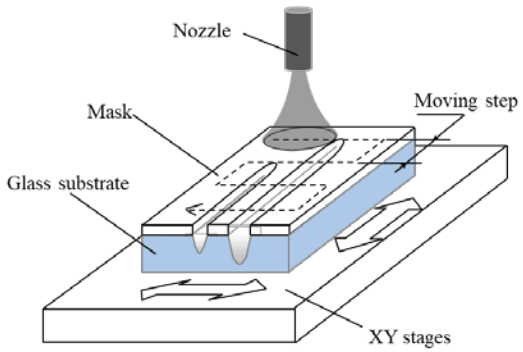


Fig.3　Schematic illustration of micropowder blasting

Table1　Condition of micropowder blasting

Material of the microparticle	Al_2O_3
Particle mean diameter	25μm
Blasted puressure	0.30MPa
Distance from the sample	90mm
Nozzle diamter	0.8mm
Stage moving speed	1000mm/min
Stage moving step	5mm
Amount of blasted	2g/min

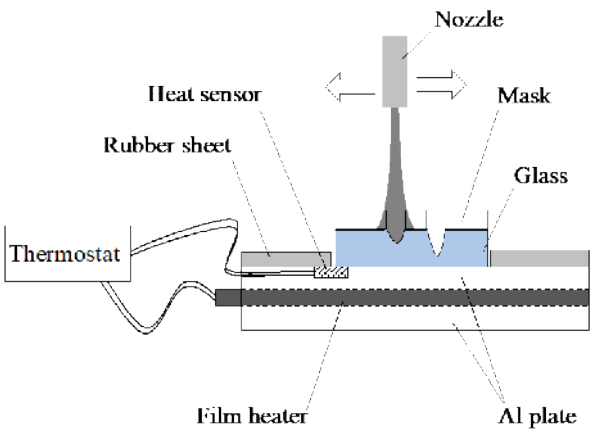


Fig.4　Schematic illustration of temperature control system of micrpowder blasting

３．実験結果

３．１　マスク材の摩耗量

表２に加工実験における温度制御装置の設定温度と測定した基板温度（マスク材の温度）を示す．ブラスト加工ではノズルから投射材と一緒に空気も噴射されるため，マスク材温度は設定温度よりも低い値となり，設定温度が130℃のとき109℃を示した．

図６にマイクロブラスト加工によるマスク材の摩耗量と投射回数の関係を示す．摩耗量は投射回数に比例して増加し，加工速度は加工温度が23℃（ヒータ未使用）のとき0.08 μm/pass，100℃のとき0.17 μm/pass を示した．

図７にマイクロブラスト加工によるマスク材の摩耗量と加工温度の関係を示す．マスク材の摩耗量は加工温度100℃で最大となることが確認できる．加工温度は**図４**に示す温度センサにより測定した温度であり，マスク材の温度ではないため，最大摩耗量を示す加工温度は動的粘弾性特性の損失正接（tan δ）ピーク温度よりも僅かに小さな値となったと考えられる．

図１において，マスク材の粘性を示す E'' は，温度50℃付近から低下しているため加工温度が50℃のとき摩耗量が減少したものと予想される．また，損失正接（tan δ）のピーク温度（80℃）では反発係数が最小となることが知られてお

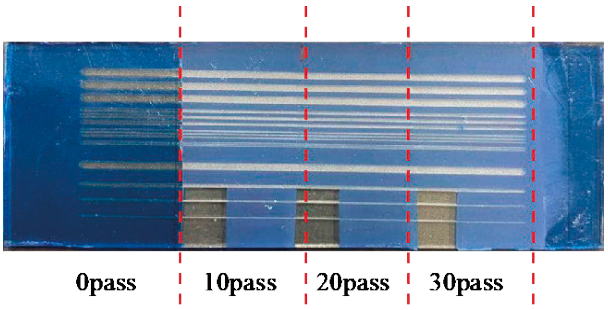


Fig.5　Processed substrate with the mask by 10, 20, and 30 pass

Table2　Set temperature and processing temperature

Set temperature［℃］	Processing temperature［℃］
23	23
50	48
70	64
90	80
110	100
130	109

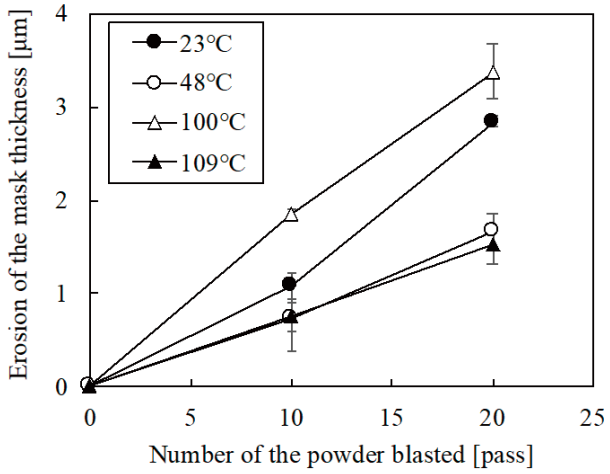


Fig.6 Mask thickness erosion as a function of the powder blasting passes using Al_2O_3 microparticle (mean diameter of 25 μm) at the air pressure of 0.30 MPa

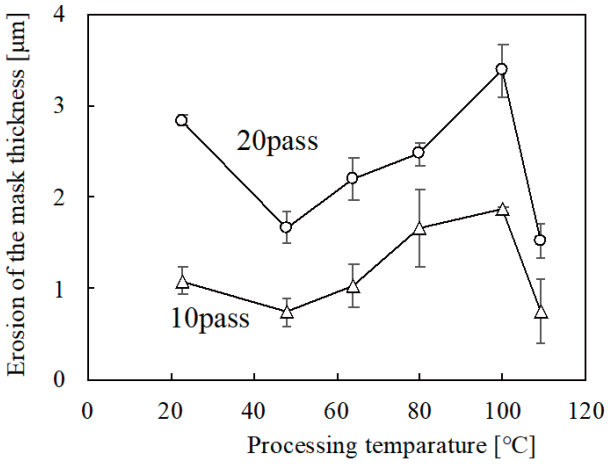


Fig.7 Mask thickness erosion as a function of the mask temperature at the powder blasting of 10 and 20 passes

り[7]，加工温度100℃ではマスク材の表面における投射材の反射が減少したため摩耗量が最大となったと考えられる．したがって，**図１**および**図７**より，マスク材の摩耗量は動的粘弾性特性の損失弾性率 E'' と損失正接（$\tan\delta$）に依存し，加工温度の制御により，ガラス基板のラインパターンの加工幅を制御できることが予想できる．

３．２　ラインパターン加工形状

図８にラインパターンマスク付基板をブラスト加工したガラス基板の写真を示す．ラインパターン幅は加工温度に依存し，加工温度が100℃のとき，ライン幅が大きくなることが確認できる．

図９に加工回数が10 pass，加工温度が23℃，100℃，および109℃のときのガラス基板上に加工された溝の断面形状を示す．マスク材の開口幅に対する横方向へのマスク材の摩耗量が減少するため，ブラスト加工中のマスク材の温度を変更することによって，断面形状が変化することが確認できる．

図10にガラス基板上に加工された溝の幅，深さと加工温

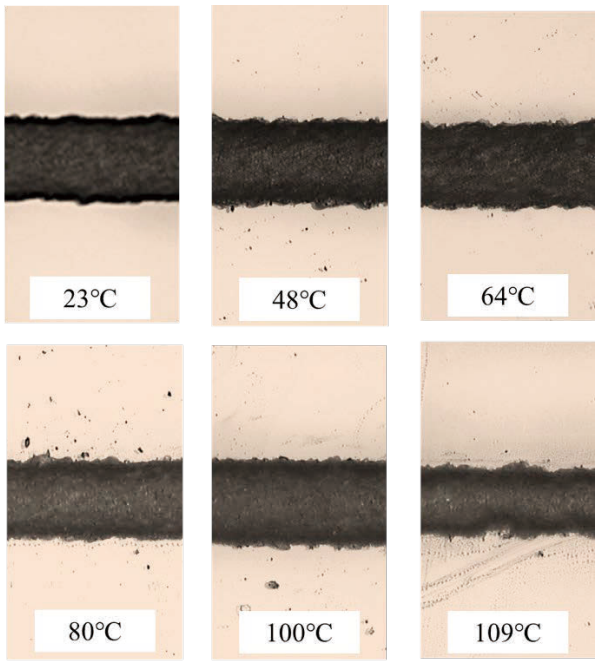


Fig.8 Top view photograph of the processed line pattern on the glass by the processing temperature of 23, 48, 64, 80, 100, and 109°C

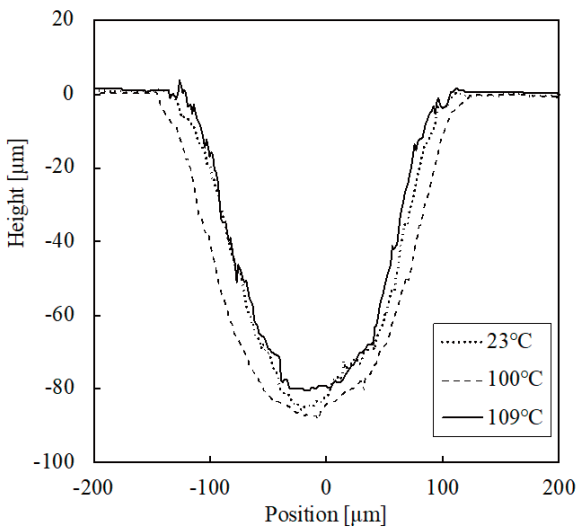


Fig.9 Cross-sectional shapes of the fabricated channel on the glass using 200 μm width line pattern mask at micropowder blasting of 10 passes

度の関係を示す．加工溝の幅は加工温度23℃で240μm，48℃で236μm，100℃で255μm，および109℃で225μm であることが確認できる．

図１において損失弾性率 E'' は温度48℃において減少している．マスク材の摩耗量は損失弾性率 E'' の低下により加工温度48℃で低下した後，損失正接 $\tan\delta$ の上昇により約109℃まで増加したものと考えられる．すなわち，ブラスト加工によりマスクパターンの開口幅が広くなり，ガラス基板の加工溝の幅が変化したと考えられる．これらの結果より，マイクロブラスト加工用の市販のネガ型レジストの加工温度

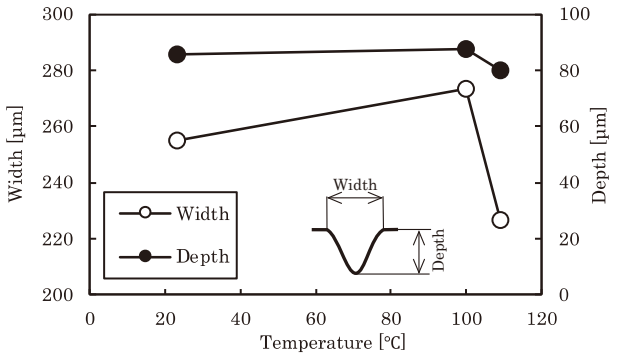


Fig.10 Channel width and depth using L/S200 μm line pattern mask as a function of mask temperature

を変化させることにより，ガラス基板の加工断面形状を制御できることが明らかとなった．

加工幅の最大の変化量は50 μm（22%）であり，この値は**図7**に示した10 passにおけるマスク材の摩耗量の最大の変化量（1.1 μm）よりも大きな値となっている．ブラスト加工による高分子材料の摩耗量は投射材の入射角に依存することが報告されており，入射角が約25°のとき摩耗量が最大となることが報告されている[9]．したがって，本研究におけるマスク材開口部の側面が傾斜しており，**図7**に示した厚さ方向（入射角90°）のマスク材の摩耗量よりも側面の摩耗量が増加したものと考えられる．

4．まとめ

本研究のまとめは，次の通りである．

（1）汎用マスク材の動的粘弾性特性を考慮したマイクロブラスト加工装置に設置可能な温度制御システムを設計した．

（2）汎用マスク材の摩耗量の加工温度依存性を評価した結果，マスク材の摩耗量は加工温度100℃のとき最大値を示すことが確認された．

（3）ガラス基板上のラインパターン加工幅の評価により，マイクロブラスト加工の加工温度の制御により，加工溝の幅を最大20% 程度変化させることが可能なことが明らかとなった．

謝　辞

本研究は，2019年度理工／建築・環境学会研究補助費を受けたものである．

参考文献

1）T. Shinoda and K. Awamoto, “Plasma Display Technologies for Large Area Screen and Cost Reduction”, IEEE Plasma Sci., Vo.34, pp. 279-286 (2006).

2）E. Belloy, A. Sayah, and M. A. M. Gijs, “Micromachining of Glass Inertial Sensors”, J. Micromech. Microeng., Vol. 11, pp. 85-90 (2002).

3）D. Solignac, A. Sayah, S. Constantin, R. Freitag, and M. A. M. Gijs, “Powder Blasting for the Realization of Microchips for Bio-Analytic Applications”, Sens. Actuators, A92, pp. 388-393 (2001).

4）S. Schlautmann, H. Wensink, R. B. M. Schasfoort, M. C. Elwenspoek, and A. van den Berg, “Powder-blasting Technology as an Alternative Tool for Microfabrication of Capillary Electrophoresis Chips with Integrated Conductivity Sensors”, J. Micromech. Microeng., 11, pp. 386-389 (2001).

5）H. Yagyu, K. Sugano, S. Hayashi, and O. Tabata, “Micropowder Blasting with Nanoparticles Dispersed Polymer Mask for Rapid Prototyping of Glass Chip”, J. Micromech. Microeng., 15, pp. 1236-1241 (2005).

6）H. Wensink, H. V. Jansen, J. W. Berenschot, and M. C. Elwenspoek, “Mask Materials for Powder Blasting”, J. Micromech. Microeng., 10, pp.175 175-180 (2000).

7）I. M. Hutchings and D. W. T. Deuchar, “Erosion of Unfilled Elastomers by Solid Particle Impact,” J. Mater. Sci., 22, pp. 4071-4076 (1987).

8）H. Yagyu, S. Hayashi, and O. Tabata: “Application of Nanoparticles Dispersed Polymer to Micropowder Blasting Mask”, J. Microelectromech. Syst., Vol.13, pp.1-6 (2004).

9）J. E. Nielson and A. Gilchrist, “Erosion by a Stream of Solid Particles”, Wear, 11, pp. 111-122 (1968).

ナインタイルの必要最小裏返し手数

本　橋　友　江*
槙　本　直　哉**

Minimum required number of turns for "Nine Tiles"

by

Tomoe MOTOHASHI
Naoya MAKIMOTO

要　旨

ボードゲーム「ナインタイル」のタイルを裏返す操作について考える.

各お題カードに対し，１組９枚のタイルがどのように置かれていてもお題カードと同じ絵柄にできるような，必要最小裏返し手数を決定する.

キーワード：ナインタイル，カードゲーム，最小手数，有向グラフ，出次数

Abstract

Consider the operation of turning a tile in the board game "Nine Tiles".

For each theme card, determine the minimum required number of turns for a set of 9 tiles in any arrangement.

Key Words: Nine tiles, card games, minimum number of steps, digraph, outdegree

* 情報学系　** 株式会社クロステック

2021 年 8 月 6 日受理

1．はじめに

「ナインタイル」[1] は，2015年に Oink Games（オインクゲームズ）が制作したボードゲームである．ナインタイルには，４組のタイルと，お題カード30枚が入っている．１組９枚のタイルの表裏18の面には，６種類の模様が３つずつ描いてある．

プレーヤーは１組のタイルを手元に持ち，まず，適当に縦３枚，横３枚の３×３の正方形になるように置く．ゲーム開始と共に３×３の絵柄が描かれたお題カードが提示される．各プレーヤーは，手元のタイルを入れ替えたり，裏返したりして，お題カードと同じ絵柄になるよう素早く並び替え，その速さを競う．「最低何枚のタイルを裏返す必要があるのだろうか」という疑問がこの研究の動機である．

パズルやゲームにはグラフを用いて問題を表現できるものが多くある．オイラーによる「ケーニヒスベルクの７つの橋」の問題や，地図を塗り分ける「４色問題」など有名な問題も多い[2]．グラフを通してパズルを一般化する研究[3), 4)] も行われている．ボードゲーム「ナインタイル」については，グラフを用いて構造や性質を調べた研究[5)] がある．タイルを裏返す枚数や表になる模様の組み合わせについて，場合を尽くして調べた結果が示されている．

本稿では，文献５）で定義されたナインタイルグラフを紹介し，このグラフを詳細に調べることで，タイルを裏返す枚数を決定することを目的とする．

２章ではタイルの裏返しのみに着目したゲームを定義する．３章ではグラフを用いてそのゲームを表現し，本稿の主定理を述べる．４，５章では命題を準備し，６章で命題を用いた主定理の証明を行う．

2．単純なナインタイルゲーム

本稿では，タイルの模様を色名 Gr（緑），Bl（青），Br（茶），Pk（ピンク），Ye（黄），Or（オレンジ）で表す．

１組９枚のタイルは，表裏に描かれる模様の組み合わせが決まっている．その組み合わせは，Gr-Bl，Bl-Br，Br-Gr，Gr-Pk，Bl-Ye，Br-Or，Pk-Ye，Ye-Or，Or-Pk である（Fig.1）．タイルに番号はなく，表の模様からは裏の模様は分からない．一方，お題カードには１番から30番の番号がついている．お題カード１番を Fig.2に示す．

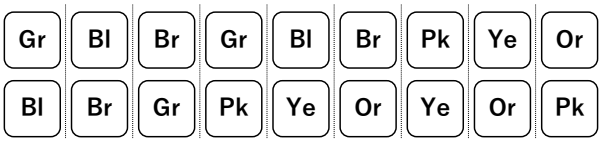


Fig.1

ナインタイルのプレーヤーは，タイルの位置を「入れ替え」たり，タイルを「裏返し」て，お題カードと同じ絵柄になるように並び替える．このうちの「裏返し」操作のみを考える．

１組のタイルを机等に置くと，表の模様が決まる．例えば Fig.3では，Gr ２枚，Bl １枚，Br ３枚，Pk １枚，Ye １枚，Or １枚となる．このような模様の組み合わせを**模様組**と呼ぶ．

Gr	Bl	Pk
Ye	Or	Br
Or	Br	Ye

Fig.2

Gr	Br	Br
Gr	Bl	Br
Pk	Ye	Or

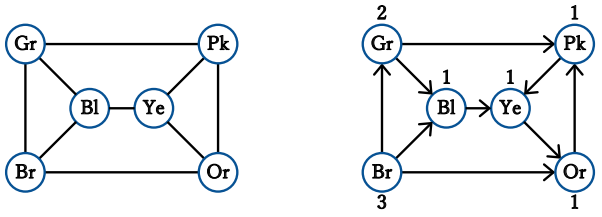
Fig.3

本研究で考える「単純なナインタイルゲーム」は，手元の９枚のタイルを何枚か裏返してお題カードと同じ模様組にすることを目的とする．即ち，３×３の位置は考えず，模様組を揃えるゲームとなる．１枚のタイルを裏返すことを**１手**と数え，手数をできるだけ少なくすることを考える．

3．グラフ表現と主定理

本章では，「単純なナインタイルゲーム」をグラフの言葉で表現し，本稿の主定理を述べる．

頂点ラベルつき無向グラフ（Fig.4(1)）を**ナインタイルグラフ**といい，N で表す．辺に向きをつけたとき，**有向ナインタイルグラフ**といい，DN で表す．有向ナインタイルグラフの各頂点には，出次数を表す重みをつけることができる．有向ナインタイルグラフの例を Fig.4(2) に示す．



N　　DN

(1)　　(2)

Fig.4

ナインタイルグラフは，１組のタイルを表す．辺はタイルを表し，その両端の頂点ラベルはタイルの表裏に描かれた模様を表す．

有向ナインタイルグラフは，１組のタイルを机等に置き，表の模様を決めた状態を表す．有向辺（弧）を矢印で描くと，

矢印の根元の頂点ラベルはタイルの表，矢印の先の頂点ラベルはタイルの裏の模様を表す．頂点の重みは，その頂点ラベルの模様が表になるタイルの枚数を表す．

模様組は，重みつき（無向）ナインタイルグラフで表すことができる．特に，w_i をお題カード i 番の模様組を表す重みつきナインタイルグラフとし，$W = \{ w_i \mid i = 1, 2, 3, \cdots, 30 \}$ とおく（Fig.5）．

「単純なナインタイルゲーム」は，任意の $w_i \in W$，および，有向ナインタイルグラフ DN に対し，DN のいくつかの弧の向きを変えて，頂点の重みが w_i と一致するような有向ナインタイルグラフ DN' にすることを目的とする．

向きを変える弧の最小数 $\delta(w_i, DN)$ を **w_i に対する DN の最小手数**と呼び，$\delta(w_i) = max\{ \delta(w_i, DN) \mid DN$ は有向ナインタイルグラフ $\}$ を **w_i に対する必要最小手数**とする．さらに $\delta = max\{ \delta(w_i) \mid w_i \in W \}$ を**ゲームの必要最小手数**とする．

本稿の主定理を述べる．

主定理

重みつきナインタイルグラフ $w_i \in W$ に対する必要最小手数は，以下のように定まる．

$$\delta(w_i) = \begin{cases} 7 & if\ w_i \in U_1 \\ 6 & if\ w_i \in U_2 \\ 5 & if\ w_i \in U_3 \end{cases}$$

但し，$U_1 = \{ w_{21}, w_{22}, w_{23}, w_{24}, w_{25}, w_{26}, w_{28}, w_{30} \}$

$U_2 = \{ w_1, w_2, w_3, w_4, w_6, w_9, w_{12}, w_{15}, w_{17}, w_{18}, w_{19}, w_{20}, w_{27},$

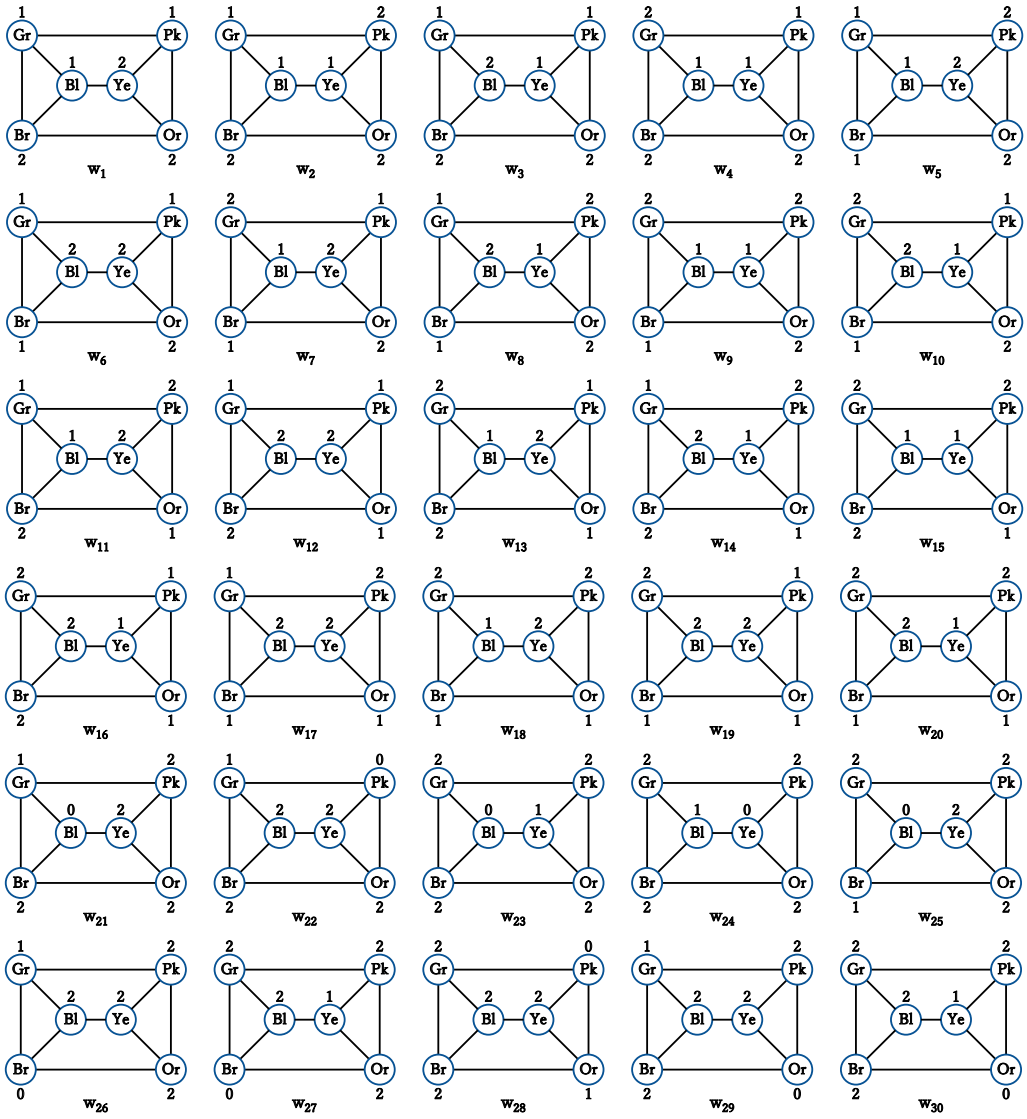


Fig.5

$w_{29}\}$

$U_3 = \{ w_5, w_7, w_8, w_{10}, w_{11}, w_{13}, w_{14}, w_{16} \}$

系

ゲームの必要最小手数は $\delta = 7$ である．

4．お題カードの分類

本章では，30枚のお題カードの模様組を分類する．

２つの重みつきナインタイルグラフが**同型**であるとは，隣接関係と重みを保つ頂点集合間の一対一写像が存在するときをいう．この写像を簡単に**同型写像**と呼ぶ．

命題１

重みつきナインタイルグラフの集合 $W = \{ w_i \mid i = 1, 2, 3, \cdots, 30 \}$ は，同じ集合の要素は互いに同型で，異なる集合の要素は同型ではないような，次の６つの集合 A，B，C，D，E，F に分割される．

$A = \{ w_{21}, w_{25}, w_{26}, w_{28}, w_{30} \}$,
$B = \{ w_{22}, w_{23}, w_{24} \}$,
$C = \{ w_{27}, w_{29} \}$,
$D = \{ w_5, w_{16} \}$,
$E = \{ w_1, w_2, w_3, w_4, w_6, w_9, w_{12}, w_{15}, w_{17}, w_{18}, w_{19}, w_{20} \}$,
$F = \{ w_7, w_8, w_{10}, w_{11}, w_{13}, w_{14} \}$

命題１の証明

証明には，Fig.6（重み２の頂点に影をつけてある）を用いる．

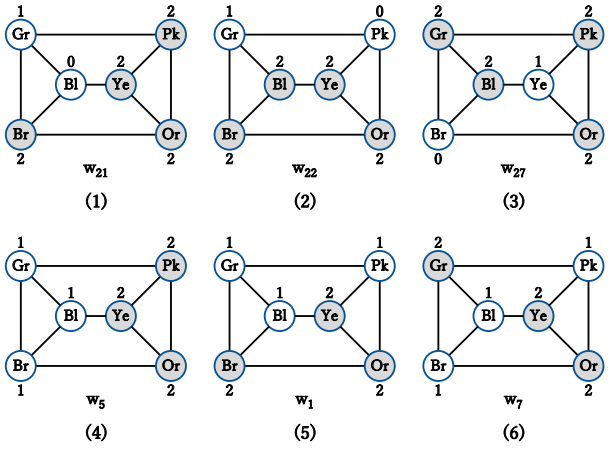


Fig.6

まず，w_{21}からw_{30}を考える．これらは，重み２の頂点を４つ，重み１の頂点を１つ，重み０の頂点を１つ持つ．

w_{21}（Fig.6(1)）は重み２の頂点 Pk, Ye, Or が３サイクルを作る．同じ性質を持つ w_i と同型写像が構成できて，w_{21}はw_{25}, w_{26}, w_{28}, w_{30}と同型であることがわかる．これらからなる集合を A とする．

w_{22}（Fig.6(2)）は重み２の頂点 Bl, Br, Ye, Or が４サイクルを作る．同じ性質を持つ w_i と同型写像が構成できて，w_{22}はw_{23}, w_{24}と同型であることがわかる．これらからなる集合を B とする．

w_{27}（Fig.6(3)）は重み２の頂点 Gr, Bl, Pk, Or が３サイクル，４サイクルを作らない．同じ性質を持つ w_i と同型写像が構成できて，w_{27}はw_{29}と同型であることがわかる．これらからなる集合を C とする．

次に，w_1からw_{20}を考える．これらは，重み２の頂点を３つ，重み１の頂点を３つ持つ．

w_5（Fig.6(4)）は重み２の頂点 Pk, Ye, Or が３サイクルを作る．同じ性質を持つ w_i と同型写像が構成できて，w_5はw_{16}と同型であることがわかる．これらからなる集合を D とする．

w_1（Fig.6(5)）は重み２の頂点 Br, Ye, Or は３サイクルを作らないが，長さ２の道を作る．同じ性質を持つ w_i と同型写像が構成できて，w_1はw_2, w_3, w_4, w_6, w_9, w_{12}, w_{15}, w_{17}, w_{18}, w_{19}, w_{20}と同型であることがわかる．これらからなる集合を E とする．

w_7（Fig.6(6)）は重み２の頂点 Gr, Ye, Or は３サイクルも長さ２の道も作らない．同じ性質を持つ w_i と同型写像が構成できて，w_7はw_8, w_{10}, w_{11}, w_{13}, w_{14}と同型であることがわかる．これらからなる集合を F とする．

W は，A，B，C，D，E，F に分割され，条件を満たしていることがわかる．

5．模様組とタイルの置き方

本章では，お題カードの模様組を実現するタイルの置き方を決定する．また，複数の置き方があるとき，それらがどのように「裏返し」操作で移りあうかを明らかにする．

重みつきナインタイルグラフ w に対し，各頂点の出次数と w の重みが一致するような有向ナインタイルグラフの集合を $DN(w)$ とする．

命題２

$w_{21} \in A, w_{22} \in B, w_{27} \in C, w_5 \in D, w_1 \in E, w_7 \in F$ について，$DN(w_i)$（$i = 21, 22, 27, 5, 1, 7$）は次のように定まる．

$DN(w_{21}) = \{ A_1, A_2 \}$（Fig.7 (2)），
$DN(w_{22}) = \{ B_1, B_2 \}$（Fig.8 (2)），
$DN(w_{27}) = \{ C_1, C_2, C_3 \}$（Fig.9 (2)），
$DN(w_5) = \{ D_1, D_2, D_3, D_4 \}$（Fig.10 (2)），
$DN(w_1) = \{ E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 \}$（Fig.11 (1)），
$DN(w_7) = \{ F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6 \}$（Fig12 (1)）

命題２の証明

まず，次の補題を用意する．この補題は，ナインタイルグラフの頂点の次数が３であることを用いて示すことができる．

補題３

w を重みつきナインタイルグラフとする．このとき，DN_1，$DN_2 \in DN(w)$ の向きの異なる弧が導入する部分グラフは，１成分の有向 k サイクル（$k=3$，4，5，6），または，２成分の有向３サイクルである．

最初に $w_{21} \in A$ について考える．Fig.7(1) は，向きが決定する弧を実線矢印で，残りの辺を点線で描いた図である．Fig.7(2) は３サイクルを作る点線の辺に，A_1は時計回りに，A_2は反時計回りに向きをつけた有向ナインタイルグラフで，いずれの出次数も w_{21}の重みに一致する．他に有向サイクルはないため，補題３より $DN(w_{21}) = \{A_1, A_2\}$ である．

Fig.7(3) は，A_1，A_2が有向３サイクルの向き変更で互いに移りあうことを表すグラフである．辺はサイクルの向きの反転を，辺のラベルはそのサイクルの長さを表す．

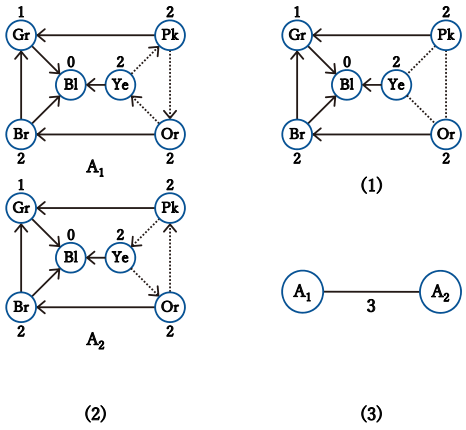


Fig.7

$w_{22} \in B$ について考える．Fig.8(1) は，向きが決定する弧を実線矢印で，残りの辺を点線で描いた図である．Fig.8(2) の B_1，B_2は，点線の辺に向きをつけた有向ナインタイルグラフで，いずれの出次数も w_{22}の重みに一致する．これらは Fig.8(3) のように，有向４サイクルの向き変更で移りあう．他に有向サイクルはないため，補題３より $DN(w_{22}) = \{B_1, B_2\}$ である．

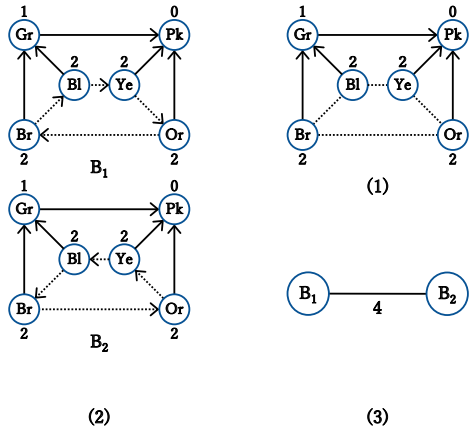


Fig.8

$w_{27} \in C$ について考える．Fig.9(1) は，向きが決定する弧を実線矢印で，残りの辺を点線で描いた図である．Fig.9(2) の C_1，C_2，C_3は，点線の辺に向きをつけた有向ナインタイルグラフで，いずれの出次数も w_{27}の重みに一致する．これらは Fig.9(3) のように，有向３サイクル，４サイクル，５サイクルの向き変更で移りあう．他に有向サイクルはないため，補題３より $DN(w_{27}) = \{C_1, C_2, C_3\}$ である．

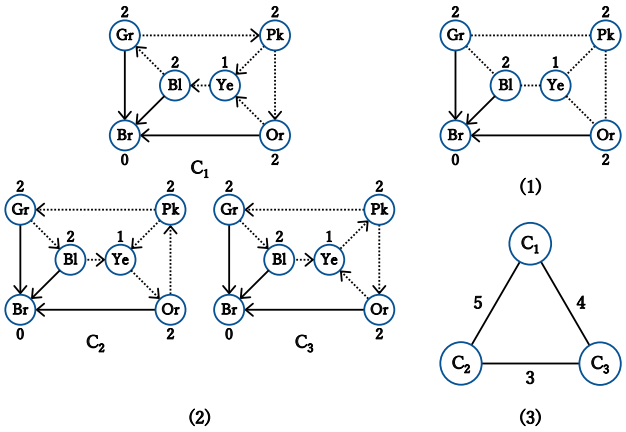


Fig.9

$w_5 \in D$ について考える．左右の３サイクルを結ぶ３本の辺に左から右へ向きを付けると，w_5の重みと出次数を一致させることができない．そのため，Fig.10(1) の実線の弧は向きが決定する．Fig.10(2) の D_1，D_2，D_3，D_4は，点線の辺に向きをつけた有向ナインタイルグラフで，いずれの出次数も w_5の重みに一致する．これらは Fig.10(3) のように，有向３サイクルの向き変更で移りあう．D_1と D_4，D_2と D_3は直接辺で結ばれていないが，２成分の有向３サイクルの向き変更で移りあう．他に有向サイクルはないため，補題３より $DN(w_5) = \{D_1, D_2, D_3, D_4\}$ である．

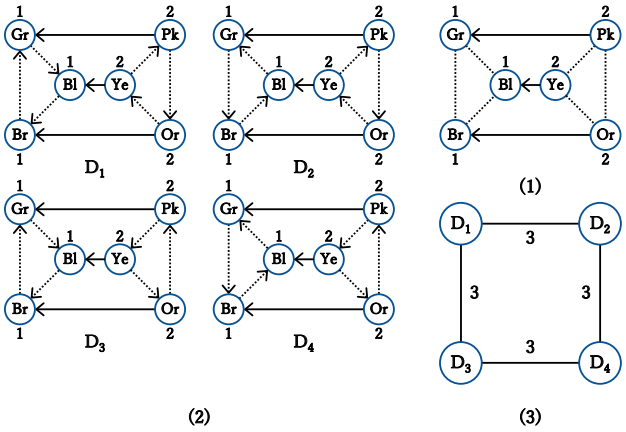


Fig.10

$w_1 \in E$ について考える．この場合は，向きが決定する辺はない．まず，左側の３サイクルに時計回りに向きをつけると，他の辺の向きが決定し，Fig.11(1) の有向ナインタイルグラフ E_1となる．そこから E_2，E_3，E_4，E_5が得られ（E_1と向きが異なる弧を点線で表す），いずれの出次数も w_1の重みに一致する．これらは Fig.11(2) のように，有向サイクルの向き変更で移りあう．他に有向サイクルはないため，補題３より $DN(w_1) = \{E_1, E_2, E_3, E_4, E_5\}$ である．

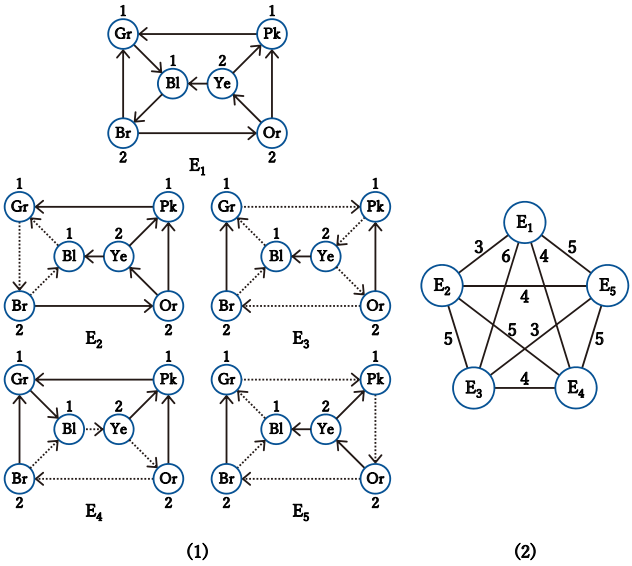


Fig.11

最後に $w_7 \in F$ について考える．この場合も，向きが決定する辺はない．まず，Br から Or へ向かうように辺に向きをつけると，他の辺の向きが決定し，Fig.12(1) の有向ナインタイルグラフ F_1となる．

そこから F_2，F_3，F_4，F_5，F_6が得られ（F_1と向きが異なる弧を点線で表す），いずれの出次数も w_7の重みに一致する．

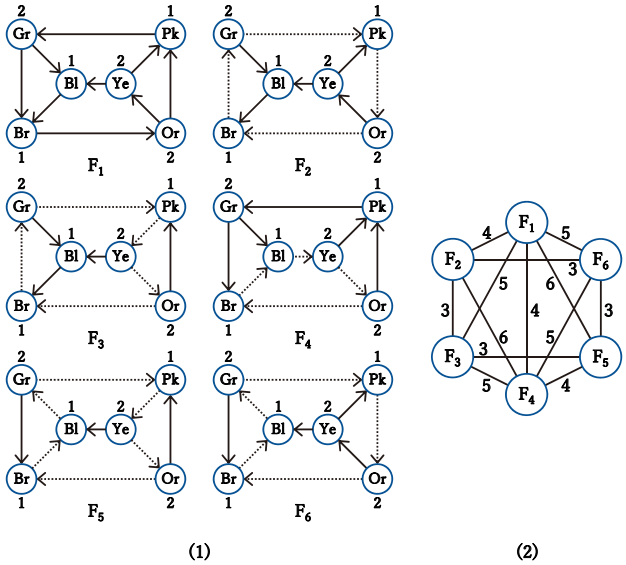


Fig.12

これらは Fig.12(2) のように，有向サイクルの向き変更で移りあう．F_2と F_5，F_3と F_6は直接辺で結ばれていないが，２成分の有向３サイクルの向き変更で移りあう．他に有向サイクルはないため，補題３より $DN(w_7) = \{F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6\}$ である．

６．タイルの裏返し手数―主定理の証明

本章では，主定理の証明を行う．

まず，記号を準備する．２つの有向ナインタイルグラフ DN，DN' に対し，向きの異なる弧の数を $d(DN, DN')$ とする．

次に補題を準備する．この補題は，２つの重みつきナインタイルグラフの同型写像を用いて示すことができる．

補題４

重みつきナインタイルグラフ w_i，$w_j \in W$ が同型ならば，$\delta(w_i) = \delta(w_j)$ が成立する．

命題１および補題４より，$w_{21} \in A$, $w_{22} \in B$, $w_{27} \in C$, $w_5 \in D$, $w_1 \in E$，$w_7 \in F$ に対する必要最小手数を考えればよい．

最初に $w_{21} \in A$ について考える．まず，任意の有向ナインタイルグラフ DN に対し $\delta(w_{21}, DN) \leq 7$ であることを示す．命題２より，DN の弧の向きを変えて $DN(w_{21}) = \{A_1, A_2\}$ (Fig.7(2)) の要素のどちらかに一致させればよい．９本の弧のうち，６本の実線の弧は向きが決定しているので，DN の弧もこれに揃える必要がある．３本の点線の弧は３サイクルを作っていて，A_1では時計回り，A_2では反時計回りの有向サイクルになっている．DN をどちらかに揃えるには，高々１本の弧の向きを変えれば良い．従って，$\delta(w_{21}, DN) \leq 7$ である．

次に，$\delta(w_{21}, DN_A) = 7$ となる有向ナインタイル DN_A を Fig.13に示す．$d(A_1, DN_A) = 7$ および $d(A_2, DN_A) = 8$ が確かめられるため，$\delta(w_{21}, DN_A) = 7$ であることがわかる．従って，$\delta(w_{21}) = 7$ が示された．

$w_{22} \in B$ について考える．まず，任意の有向ナインタイルグラフ DN に対し $\delta(w_{22}, DN) \leq 7$ であることを示す．命題２より，DN の弧の向きを変えて $DN(w_{22}) = \{B_1, B_2\}$ (Fig.8(2)) の要素のどちらかに一致させればよい．９本の弧のうち，５本の実線の弧は向きが決定しているので，DN の弧もこれに揃える必要がある．４本の点線の弧は４サイクルを作っていて，B_1では時計回り，B_2では反時計回りの有向サイクルになっている．DN をどちらかに揃えるには，高々２本の弧の向きを変えれば良い．従って，$\delta(w_{22}, DN) \leq 7$ である．

次に，$\delta(w_{22}, DN_B) = 7$ となる有向ナインタイル DN_B を Fig.13に示す．$d(B_i, DN_B) = 7$ ($i = 1, 2$) が確かめられるため，$\delta(w_{22}, DN_B) = 7$ であることがわかる．従って，$\delta(w_{22}) = 7$ が示された．

$w_{27} \in C$ について考える．まず，任意の有向ナインタイル

グラフ DN に対し $\delta(w_{27}, DN) \leq 6$ であることを示す．命題２より，DN の弧の向きを変えて $DN(w_{27}) = \{C_1, C_2, C_3\}$ (Fig.9(2)) の要素のいずれかに一致させればよい．ここで有向５サイクルの向き変更で移りあう C_1 と C_2 のみに注目し，DN の弧の向きを変えて C_1 と C_2 のどちらかに一致させることを考える．９本の弧のうち，５サイクルの弧を除く４本の弧は C_1，C_2 で同じ向きなので，DN の弧もこれに揃える必要がある．残りの５サイクルは，C_1 では時計回り，C_2 では反時計回りの有向サイクルになっている．DN をどちらかに揃えるには，高々２本の弧の向きを変えれば良い．従って，$\delta(w_{27}, DN) \leq 6$ である．

次に，$\delta(w_{27}, DN_C) = 6$ となる有向ナインタイル DN_C を Fig.13 に示す．$d(C_i, DN_C) = 7$ ($i = 1, 3$) および $d(C_2, DN_C) = 6$ が確かめられるため，$\delta(w_{27}, DN_C) = 6$ であることがわかる．従って，$\delta(w_{27}) = 6$ が示された．

$w_5 \in D$ について考える．まず，任意の有向ナインタイルグラフ DN に対し $\delta(w_5, DN) \leq 5$ であることを示す．命題２より，DN の弧の向きを変えて $DN(w_5) = \{D_1, D_2, D_3, D_4\}$ (Fig.10(2)) の要素のいずれかに一致させればよい．９本の弧のうち，３本の実線の弧は向きが決定しているので，DN の弧もこれに揃える必要がある．６本の点線の弧は２成分の３サイクルを作っていて，D_1, D_2, D_3, D_4 では時計回り，又は，反時計回りの有向サイクルになっている．DN をいずれかに揃えるには，成分ごとに高々１本の弧の向きを変えれば良い．従って，$\delta(w_5, DN) \leq 5$ である．

次に，$\delta(w_5, DN_D) = 5$ となる有向ナインタイル DN_D を Fig.13 に示す．$d(D_i, DN_D) = 6$ ($i = 1, 4$)，$d(D_2, DN_D) = 5$ および $d(D_3, DN_D) = 7$ が確かめられるため，$\delta(w_5, DN_D) = 5$ であることがわかる．従って，$\delta(w_5) = 5$ が示された．

$w_1 \in E$ について考える．まず，任意の有向ナインタイルグラフ DN に対し，$\delta(w_1, DN) \leq 6$ であることを示す．命題２より，DN の弧の向きを変えて $DN(w_1) = \{E_1, E_2, E_3, E_4, E_5\}$ (Fig.11(1)) の要素のいずれかに一致させればよい．ここで有向６サイクルの向き変更で移りあう E_1 と E_3 のみに注目し，DN の弧の向きを変えて E_1 と E_3 のどちらかに一致させることを考える．９本の弧のうち，６サイクルの弧を除く３本の弧は E_1，E_3 で同じ向きなので，DN の弧もこれに揃える必要がある．残りの６サイクルは，E_3 では時計回り，E_1 では反時計回りの有向サイクルになっている．DN をどちらかに揃えるには，高々３本の弧の向きを変えれば良い．従って，$\delta(w_1, DN) \leq 6$ である．

次に，$\delta(w_1, DN_E) = 6$ となる有向ナインタイル DN_E を Fig.13 に示す．$d(E_i, DN_E) = 6$ ($i = 1, 3, 4$) および $d(E_i, DN_E) = 7$ ($i = 2, 5$) が確かめられるため，$\delta(w_1, DN_E) = 6$ であることがわかる．従って，$\delta(w_1) = 6$ が示された．

最後に $w_7 \in F$ について考える．まず，任意の有向ナインタイルグラフ DN に対し $\delta(w_7, DN) \leq 5$ であることを示す．命題２より，DN の弧の向きを変えて $DN(w_7) = \{F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6\}$ (Fig.12(1)) の要素のいずれかに一致させればよい．ここで有向３サイクルの向き変更で移りあう F_2, F_3, F_5, F_6 のみに注目し，DN の弧の向きを変えて４つのうちのいずれかに一致させることを考える．９本の弧のうち，左右の３サイクルを結ぶ３本の弧は F_2，F_3，F_5，F_6 で同じ向きなので，DN の弧もこれに揃える必要がある．残りの２成分の３サイクルは，F_2，F_3，F_5，F_6 では時計回り，又は，反時計回りの有向サイクルになっている．DN をいずれかに揃えるには，成分ごとに高々１本の弧の向きを変えれば良い．従って，$\delta(w_7, DN) \leq 5$ である．

次に，$\delta(w_7, DN_F) = 5$ となる有向ナインタイル DN_F を Fig.13 に示す．$d(F_i, DN_F) = 6$ ($i = 1, 2, 4, 5$)，$d(F_3, DN_F) = 5$ および $d(F_6, DN_F) = 7$ が確かめられるため，$\delta(w_7, DN_F) = 5$ であることがわかる．従って，$\delta(w_7) = 5$ が示された．

$U_1 = A \cup B$, $U_2 = C \cup E$, $U_3 = D \cup F$ より主定理が証明された．

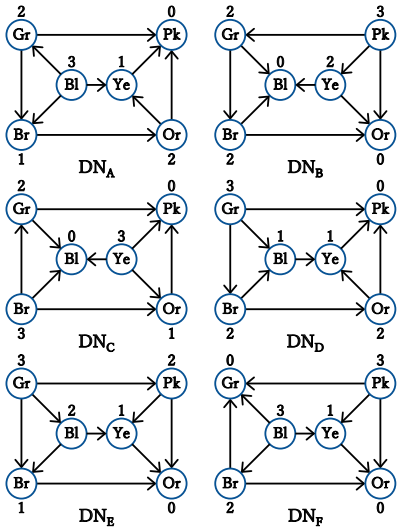


Fig.13

７．まとめ

模様組を揃える「単純なナインタイルゲーム」を考え，ナインタイルグラフを定義した．お題カードを表す重みつきナインタイルグラフ $w_i \in W$ に対し，必要最小手数 $\delta(w_i)$ を決定した．これは，ナインタイルの「裏返し」操作に着目し，お題カードに対して「最低何枚のタイルを裏返す必要があるか」を決定したことに対応する．

本研究では，「裏返し」操作のみを考えたが，タイルの「入れ替え」操作が今後の研究課題である．また，他のパズルやゲームについても，グラフを通して性質を解明したい．

注意

命題１の集合 D, E に属する w_i に対する必要最小手数 $\delta(w_i)$ の値について，文献５）の値を本稿で訂正する．

参考文献

1）ナインタイル：https://oinkgames.com/ja/games/analog/nine-tiles
2）マーセル・ダネージ：世界でもっとも美しい10の数学パズル，pp97-pp121，pp123-pp148，青土社，（2006）.
3）岡本吉央：グラフを通したパズル・ゲームの一般化，オペレーションズ・リサーチ，pp161-166，（2013.3）.
4）伊藤大雄：パズル・ゲームで楽しむ数学ー娯楽数学の世界，森北出版株式会社，（2010）.
5）槙本直哉：ナインタイルのグラフを用いた考察，関東学院大学理工学部理工学科情報学系卒業論文，（2021.3）.

アラミド繊維ロープのリラクセーション試験

出　雲　淳　一*
グエン・ズィ・フォン**
関　島　謙　蔵***

Relaxation Test of Aramid Fiber Rope

by

Junichi IZUMO
Nguyen Duy PHONG
Kenzo SEKIJIMA

要　旨

アラミド繊維で製造された高性能連続繊維ロープは，鉄筋に比べて強度が高く，軽量で腐食しない性質を有している．また，可搬性に優れ，可撓性があるために，構造物に巻付けるのが容易で，施工も簡便になることから，既設構造物に適用できることが期待される．

アラミド繊維ロープを PC 鋼材の代替えとして利用する際に必要な力学的特性としてリラクセーションが挙げられるが，アラミド繊維ロープのリラクセーションを明らかにした実験データはないのが現状である . 本研究では PC 鋼材の代替えとしてのアラミド繊維ロープのリラクセーション試験を行い, その特性を明らかにした．本研究からは, 1）アラミド繊維ロープのリラクセーションにおいて，PC グラウト材の有無はあまり影響していなかった．2）アラミド繊維ロープのリラクセーションは，試験開始から72時間で試験終了時までの約70% 近くが終了する．3）アラミド繊維ロープのリラクセーション率は，PC グラウトがある場合4100時間で18%，PC グラウトを注入しない場合は15%となった．

キーワード：アラミド繊維ロープ，リラクセーション，緊張，補強，PCグラウト

Abstract

Aramid Fiber Rope (AFR) is characterized by a lightweight, a high tensile strength and an excellent durability compared with reinforcing steel bar. It has also a good transportability, and it is flexible to be easily arranged at a construction site. It is expected to be used for the reinforcement of existing concrete structures.

When AFR is used as a substitution of prestressing steel, the mechanical characteristics such as relaxation is necessary to prestressed concrete design. But there is no experimental data that clarified the relaxation of AFR. In this paper, the relaxation prpperty of AFR is invastigated through the tset and assessd.

The relaxtation test of AFR is conducted with the newly developed test device for about 6 months.

From the experiments, the following things are clarified.

1) PC grout did not affect the relaxation property of AFR compared from the test result of PC grout not injected.

2) Nearly 70% of the total relaxation was completed within 72 hours of the start of the experiment.

3) The relaxation rate was 18% during 4100 hoours in the case of PC grout injected. While the relaxation rate was 15% in the case of no PC grout injected.

Key Words: Aranid Fibr Rope, Relaxation, Tentioning, Reinfrcing, PC grout

* 理工学部 ** ヴェトナム交通省 *** 工学総合研究所
2021 年 12 月 6 日受理

１．はじめに

連続繊維を用いた既往の補強材としては，樹脂で固めて棒状や格子状に成形した連続繊維補強材や連続繊維シートなどがある．連続繊維補強材は，鉄筋やPC鋼材の代替品として1980年代から官・学・産の協力体制で研究が進められ，世界に先駆けて我が国で実用化されており，土木学会や日本建築学会からは設計・施工指針が刊行されている[1), 2), 3)]．

一方，連続繊維ロープは高性能連続繊維を加工し，表面のみウレタン樹脂で被覆したロープ状のコンクリート用補強材である．連続繊維補強材と同じく，軽量で引張強度が高く，耐久性に優れ，腐食しない特長を有するとともに，連続繊維補強材に比べて，柔軟性があり曲げ易いために，ドラムに巻き付けて搬送でき，長尺のものを使用でき，現場作業で樹脂で硬化させて使用する必要もない．

この連続繊維ロープをPC鋼材の代替えとして利用する際に必要な力学的特性としてリラクセーションが挙げられるが，連続繊維ロープ自体のリラクセーションを測定した事例はない．そこで，今回PC鋼材の代替えとしての考えられるアラミド繊維ロープに着目してリラクセーション試験を行い，その特徴を明らかにすることを研究の目的としている．

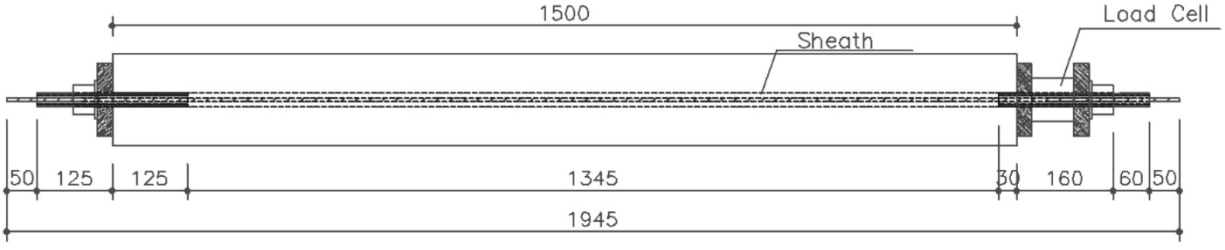
２．実験方法

２．１　定着用コンクリート部材

鋼材のリラクセーション試験では，試験材の緊張区間を一定にして引張力を与え，引張力の経時変化を測定することが行われる．一般のリラクセーション試験では，試験材をアバットに固定して，緊張定着した後の応力の経時変化を測定することが行われたり，連続繊維補強材のための特殊な試験装置[1)]により行われたりしているが，今回の試験ではアラミド繊維ロープをRC部材の両端で緊張固定して，緊張力の経時変化を測定することにより，リラクセーションを求めることにした．これは，リラクセーション試験後にアラミド繊維ロープのリラクセーションを考慮した曲げ載荷試験を行うためである．リラクセーション試験装置の概要を**Fig.1**に示している．寸法が150mm ×150mm ×1500mmのコンクリート製棒部材を製作してその図心軸にアラミド繊維ロープを緊張する．片方の端部にはロードセルを介してロープを定着して，緊張力の経時変化を約６ヶ月間（4100時間）計測する．

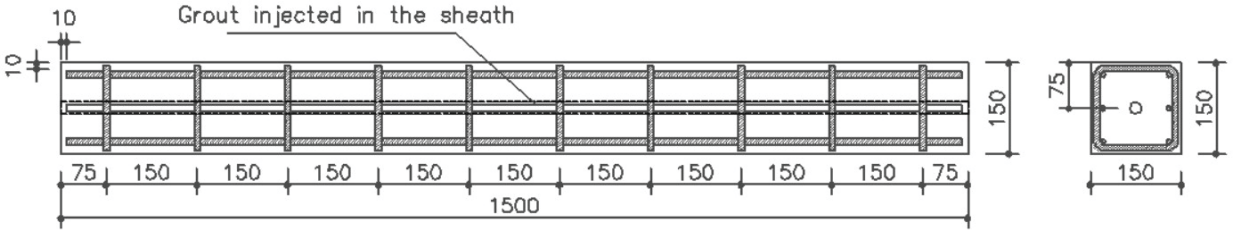
アラミド繊維ロープを定着するためのコンクリート製棒部材の配筋図を**Fig.2**に示している．組立て用鉄筋として，D10を軸方向および横方向に配置し，図心にはアラミド繊維ロープを挿入するためのシースを配置した．また，図心に配置した軸方向筋のスパン中央部には，ひずみゲージを貼付けた．これは，リラクセーション時の試験部材の経時変化を観察するためのものである．

鉄筋の降伏点強度は，406N/mm^{2}であった．また，コンクリートは，呼び強度30のレディーミクストコンクリートを用いた．コンクリート打設後約３月間気中養生を行った．リラクセーション試験時のコンクリートの圧縮強度は，39.8N/mm^{2}であった．



Unit mm

Fig.1　Outline of relaxation test specimen



Unit mm

Fig.2　Reinforcing bar arrangement of concrete beam

２．２　試験体

（１）試験体の概要

リラクセーション試験に用いるアラミド繊維ロープ試験体の概要を Fig.3に示している．全長は2100mm で，両端部250mm の区間は予め低粘性エポキシ樹脂を浸透して硬化させた後，長さ250mm のねじ加工した鋼製スリーブを挿入し，左右の鋼管に膨張性材料を充填することによりアラミド繊維ロープを定着している．

（２）アラミド繊維ロープ

リラクセーション試験に用いたアラミド繊維ロープの外観を Fig.4にを示している．ロープはアラミド繊維の束３つを撚って製作されている．また，既往の研究[4] から得られているアラミド繊維ロープの力学的特性を Table1に示している．アラミド繊維ロープの破断強度は，2414N/mm^{2}で，荷重に換算すると27.8kN である．

（３）ロープ定着用鋼製スリーブ

試験体を緊張定着するためのスリーブには，JIS G 3455 に規定されている高圧配管用炭素鋼鋼管の STS370を使用した．その機械的性質は，引張強さ370N/mm^{2}以上，降伏点は215N/mm^{2}以上である．また，鋼管の外径は23.85mm，厚さは4.8mm である．鋼管の全長は250mm であり，予めねじ加工がなされている．鋼製スリーブの外観を Fig.5に示す．

（４）エポキシ樹脂

鋼製スリーブ部分に配置するロープ部分では，繊維がバラバラになるのを防ぐために，予めエポキシ樹脂を含浸させてロープを固化させる．（Fig.6参照）今回用いたエポキシ樹脂は，２液常温硬化型で，超低粘度の性質を有している．使用したエポキシ樹脂の特性を Table2に示している．アラミドロープの固化に超低粘度のエポキシ樹脂を用いたのは，エポキシ樹脂が細かい繊維間にむら無く浸透して，繊維同士が均一に固化させることを考慮したためである．アラミド繊維ロープの両端から250mm の部分をエポキシ樹脂液の中に含浸させ，その後エポキシ樹脂が接着しない透明な離型フィルムの上でアラミド繊維ロープが直線状になるように両端を固定した状態で24時間アラミド繊維ロープを養生して硬化させた．

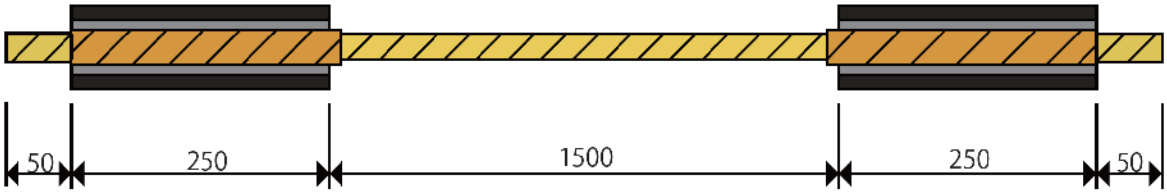


Fig.3　Test specimen of Aramid Fiber Rope

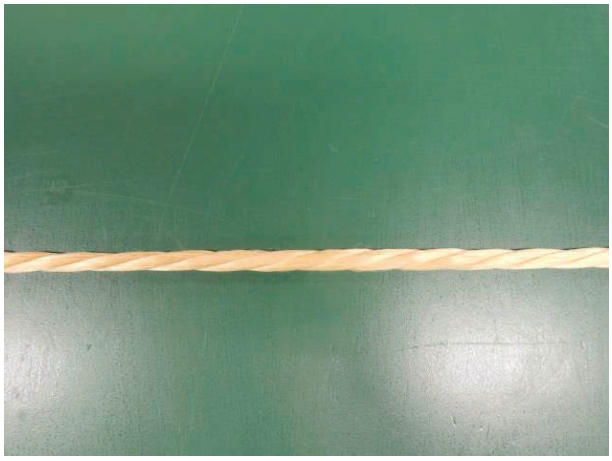


Fig.4　Aramid Fiber Rope

Fig.5　Steal sleeve

Table1　Property of Aramid Fiber Rope

Diameter (mm)	Cross section (mm^2)	Unit mass (g/m)	Young's modulus (kN/mm^2)	Load capacity (kN)	Tensile strength (N/mm^2)
6	11.5	16	45.7	27.8	2414

（4）膨張性材料

アラミド繊維ロープをスリーブ内で定着するために，ロープをスリーブの図心軸に一致させながら挿入した後，膨張性材料でスリーブ内の空隙を充填する．この材料は，静的破砕剤として利用され，メーカー仕様では72時間後に60N/mm^{2}の膨張圧が発生し，最終的な膨張圧は100N/mm^{2}にも達する能力を有している．

（5）リラクセーション用試験体の製作

リラクセーション用試験体の製作は以下の手順で行った．アラミド繊維ロープの両端から250mm の部分にエポキシ樹脂を含侵した後，アラミド繊維ロープが直線状になるように両端を固定した状態で24時間養生した．その後，アラミド繊維ロープのエポキシ樹脂をを含侵した部分を鋼管に挿入し，ガムテープを巻付けて定着用膨張材が漏れないように油粘土で隙間を埋めた．膨膨張材の練混ぜは，膨張材の質量比が27.5% の練混ぜ水を膨張材に加えて，練混ぜ用棒を使って手で静かに練混ぜを行った．その後，鉛直に固定した鋼管の端部から定着用膨張材を流込みながら充填して，アラミドロープと鋼管の一体化を図った．（Fig.8参照）定着用膨張材を鋼管に充填後，５日間養生した．その後，供試体を木製合板型から取り出し，ネジの隙間についている膨張材をブラシなどで取り除いた．

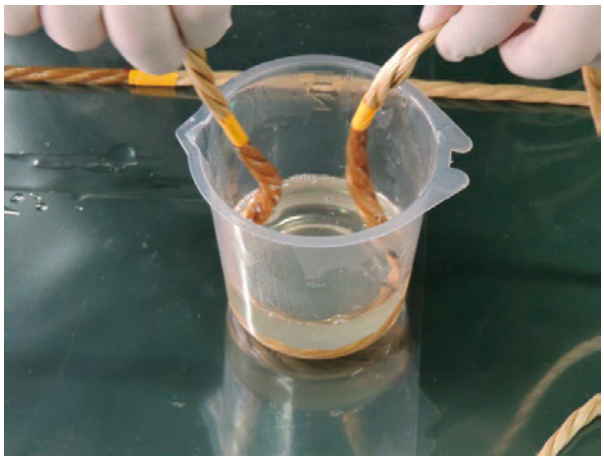


Fig.6　Impregnatation of the Aramid Fiber Rope with Epxy Resin

Table2　Epoxy Resin properties

Name	E205	
	Main ingredient	Hardening Agent
Main component	Epoxy resin	Alicyclic Polymian
Mixed material apperance	Transparent light yellow	
Mix propotion	Main ingredient : Hardening Agent = 3 : 1（weight ratio）	
Mixed viscosity	100 ± 50 mPa.s（20℃）	
Pot life	40 ± 10 minutes（20℃ , 500g）	

（5）PC グラウト材料

今回のリラクセーション試験では，アラミド繊維ロープ自体のリラクセーションと PC グラウトがシース内に充填された状態でのロープのリラクセーションを調べることにした．PC グラウトには，PC グラウトの設計施工指針[5] において分類されるプレミックス材料で，超低粘性タイプのグラウトを用いた．

3．リラクセーション試験

3．1　試験体の緊張定着部

試験体の緊張は片引きで行うことにした．リラクセーション用試験体を RC 部材に挿入し，片方の端部には120mm × 120mm ×25mm の定着板を介してスリーブをナットでねじ止めする．（Fig.9 参照）もう片方のロープ緊張端部には，定着板とセンターホール型のロードセルを介してねじ止めし，更にスリーブ端部をカプラーを介してセンターホールジャッキと接続する．（Fig.10 参照）センターホールジャッキの定格荷重は350kN，最大ストローク長は200mm を用いた．リラクセーション試験期間中，ロードセルを介してロープの緊張力の経時変化を一定間隔で測定し，データーロガーに保存した．

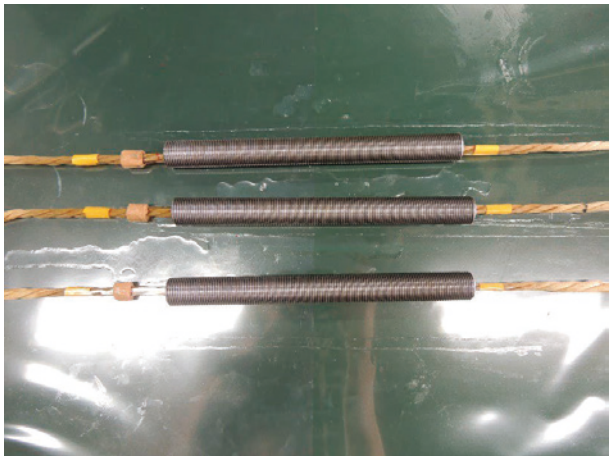


Fig.7　Instalation of Aramid Fiber Rope to the steel sleeve

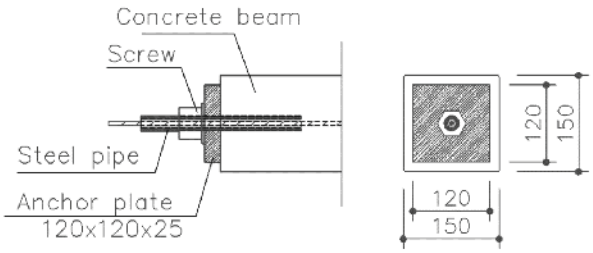
Fig.8　Curing of test specimen after expansion agent injected

３．２緊張作業および PC グラウト注入作業

手動で油圧ジャッキを操作し，ロードセルにより測定される荷重を確認しながら，連続繊維ロープに引張を与える．ポンプ操作は低速で一定の速度で行った．アラミド繊維ロープに与える緊張力は，これまでの実験結果より得られているロープの破断荷重の約50% に相当する15kN に設定した．これは，緊張中のロープが，試験期間中に破断しないことを考慮して．緊張力に対して約２倍の安全率を持たせることにした．ロープの緊張力が15kN に達してから，５分程度ジャッキの荷重を保持したが，緊張力が13kN 程度まで低下した．これはロープを構成する繊維のよりによって生じる応力差による応力の再分配が起こったのではないかと考えられる．再度15kN までロープの緊張を行い，荷重が安定した後ネジ止めを行って，ロープの緊張を終了した．Fig.11は，緊張が終了し定着された状態を示している．緊張作業には，危険が伴うので専門業者に委託した．（Fig.12 参照）

リラクセーション試験は2つの条件で行った．１つは，シース内にグラウトを充填した条件で行い，もう１つはシース内にグラウトを充填しない状態で試験を行うことにした．前者を試験体１，後者を試験体２と以後呼ぶことにする．

試験体１の場合，緊張作業を終えた後に，シース内にグラウトを注入した．グラウトはプレミックスタイプのグラウト材料の質量に対して，製造会社が推奨する36% の水を加えて，ハンドミキサーで３分間練混ぜた後，グラウトホースからグラウトをシース内に注入した．グラウトの練上がり温度は，20.0℃であり，気中養生した材齢1週のグラウトの圧縮強度は，80.8 N/mm^{2}であった．グラウトの注入はロープを引留めている定着版からチューブを通してグラウトを流込み，反対側の定着板に設置したチューブを通してグラウトが到達するのを待ち，グラウトがチューブから排出されたらチューブを折り曲げて，焼きなまし鉄線でチューブを閉塞してグラウト作業を終了した．（Fig.13-14参照）

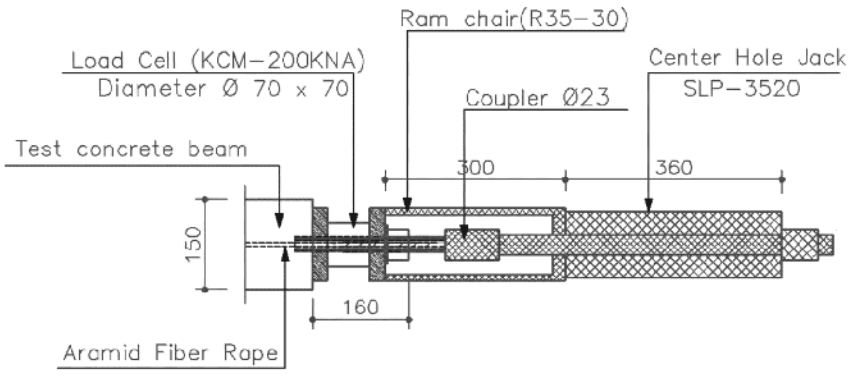


Unit mm

Fig.9 Anchor plate installed at the fixed end

Fig.11 Prestressing terminated at the end

Fig.12 Prestressing execution



Unit mm

Fig.10 Load cell and ceter hole jack installed at the pull out end

３．３リラクセーション試験

緊張を終了した後，ロードセルによる緊張力，RC 部材内に埋込んだ軸方向鉄筋のひずみ，気中の温度センサーの値を一定間隔データロガーに収集しながら，約6ヶ月間計測を実施した．（Fig.15参照）

４．試験結果および考察

４．１温度変化がリラクセーションに及ぼす影響

計測期間中の気温と RC 部材に埋め込まれた鉄筋のひずみの変化を Fig.16および Fig.17に表している．上段が温度変化を下段が鉄筋ひずみの変化を表している．Fig.16は試験体１の場合の経時変化を，Fig.17は試験体２の場合の経時変化を示している．試験期間は11下旬月から５月下旬までの約６ヶ月間行われ，実験室内の温度変化は，最低温度6.1℃，最高温度20.8℃ , 平均温度12.9℃であった．また, コンクリート中に埋め込まれた鉄筋のひずみは常にマイナスであり，圧縮ひずみが発生している．これはアラミド繊維ロープの緊張力を定着しているコンクリートにはロープの反力が圧縮力として作用しているためである．Fig.16および Fig.17に示した温度の経時変化と鉄筋ひずみの経時変化のグラフから両者の関係を見いだすことは難しい．そこで，ひずみと温度との関係を図化したものが Fig.18および Fig.19である．試験体1の場合が Fig.18，試験体２の場合が Fig.19である．ひずみは圧縮ひずみのために計測データでは負で表されているが，図では符号を反転させて正で表している．Fig.18および Fig.19からは，温度とひずみとの間には全体として弱い相関性が認められる．すなわち，マクロ的には温度が増加すると鉄筋の圧縮ひずみは増加し，温度が減少すると圧縮ひずみが減少していると考えられる．これは，温度が上昇するとコンクリートは伸びようとするが，コンクリートはアラミド繊維ロープによって変形が拘束されるために，結果としてコンクリートは縮むことになる．温度が減少すると逆の作用となり，アラミド繊維ロープによるが拘束が緩むので，コンクリートは伸びることになる．

コンクリート内部の鉄筋ひずみの変化は，試験体1の場合，-14 μ ～ -49 μ，平均で -31 μ となっている．一方，試験体２の場合は，-17 μ ～-59 μ，平均で -34 μ で，グラウトの有無によるひずみの変化の違いは認めがたい．コンクリートおよび鉄筋の線膨張係数は，一般に1.0×10^{-5}/℃と言われている．すなわち，1℃の温度変化に対して，コンクリートおよび鉄筋では10 μ のひずみが生じることになる．今回の実験では平均温度から温度は，±7～8℃変化しているので，線膨張係数を乗じて温度変化によるひずみを求めると，70 μ ～80 μ のひずみ変化となる．しかし，実際に計測されたひずみの変動（平均値からの偏差）は，30 μ ～40 μ 程度であるためにコンクリート内部での温度変化は，外気温の変化より温度変化は小さかったものと考えられる．

細かい繊維を撚り合わせて製造されたアラミド繊維ロープに直接ひずみゲージを貼ることは出来ないので，ロープのヤング係数は Table1の物性値を用いて，ロープの緊張力からリラクセーション試験のロープのひずみを間接的に評価すると，試験開始時のアラミド繊維ロープのひずみは，約29000 μ，試験終了時においても24000 μ 程度と考えられる．したがって, 今回のクリープ試験中の温度変化が, リラクセーション試験にに及ぼす影響は極めて小さいと考えられる．

Fig.13　Grouting execution

Fig.14　Grout outlet

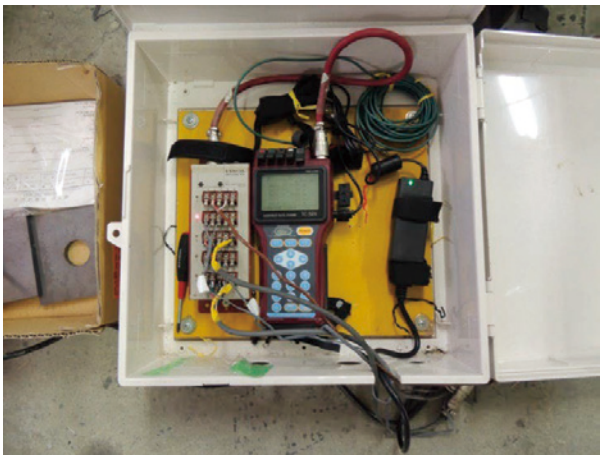


Fig.15　Measuring device (Data logger)

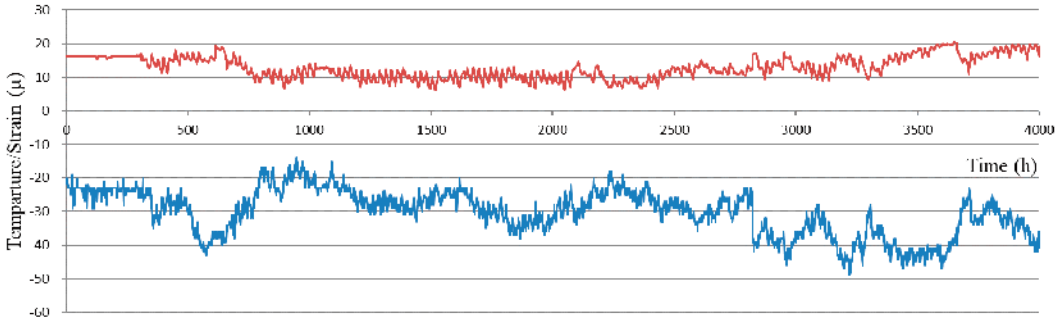


Fig.16 Observed tenmparature and steel strain during test period (PC grout injected)

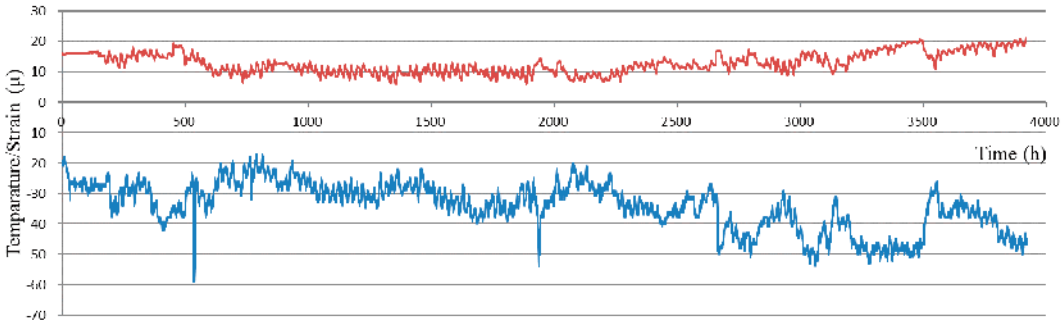


Fig.17 Observed tenmparature and steel strain during test period (PC grout not injected)

4．2リラクセーション

Fig.20には，試験期間における緊張力の変化を示している．縦軸は経時的に変化する緊張力を緊張定着後の張力（初期緊張力）で除した割合を示し，横軸は時間を示している．緊張力の経時的な変化の傾向は，グラウトを注入した場合とグラウトを注入しない場合とで特に差が認められない．グラウトの注入を行った場合の試験終了時での張力は初期の緊張力に対して82% であったのに対して，グラウトの注入を行わなかった場合は85% であり，グラウトを注入した場合のロープの緊張力の減少が若干大きいが，グラウトの影響は小さいと考えられる．

Fig.21は，緊張力の変化が大きい試験開始から500時間までの張力変化を示している．張力の経時変化は試験開始から72時間経過したロープの張力変化は，PC グラウトの注入を行った場合，初期の緊張力に対して緊張力が12% 減少し，試験終了時までの張力の減少の70% 近くを試験開始後の72時間で占めていた．PC グラウトの注入を行っていない場合においても，試験開始から72時間で初期の緊張力に対して緊張力が10% 減少しており，試験終了時までの張力の減少の67% 近くを試験開始から72時間で占める結果となっていた．

アラミド繊維ロープは緊張定着後72時間程度までは張力の減少傾向は大きいが，その後は緩やかに張力が減少することが試験結果から認められた．

リラクセーション率R(%)は．式(1)で表すことができる．

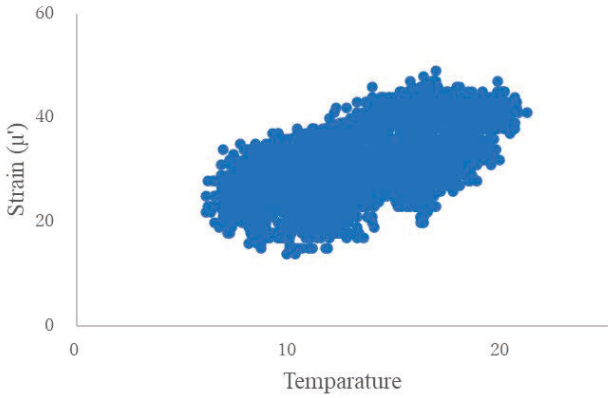


Fig.18 Relationship between observed temparture and strain (PC grout injected)

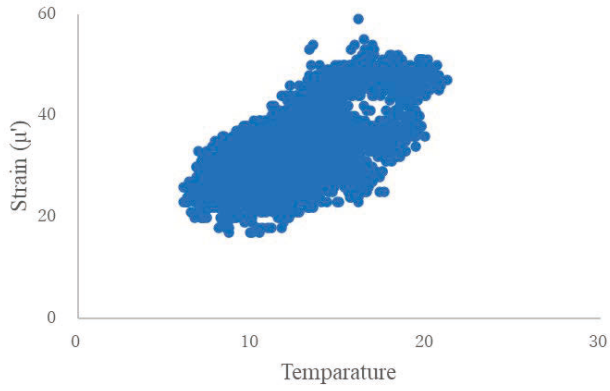


Fig.19 Relationship between observed temparture and strain (PC grout not injected)

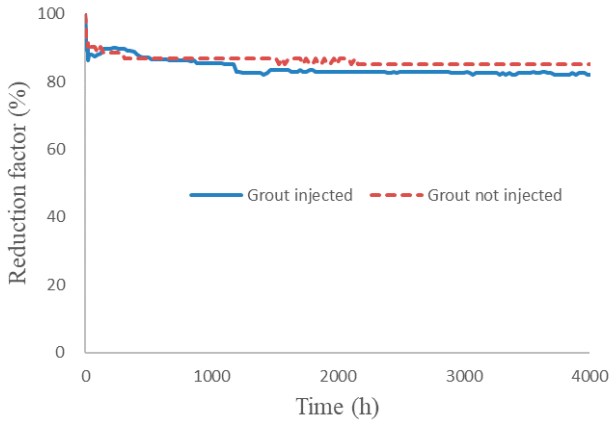


Fig.20　Observed relaxation curve throughout the test

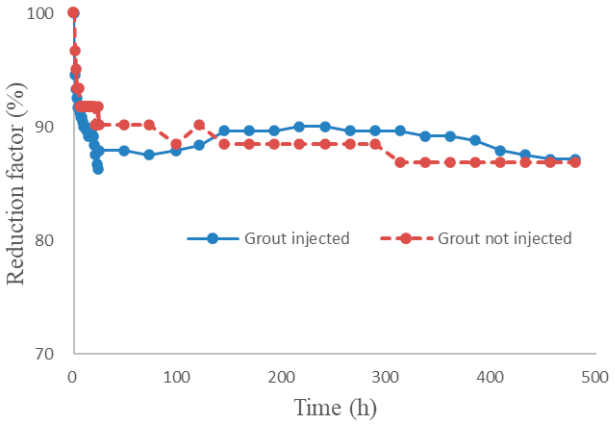


Fig.21　Observed relaxation curve (0<t<500)

$$R = 100\left(1.0 - \frac{P_t}{P_0}\right) \qquad (1)$$

ここに，P_0は t=0の時の初期張力，P_t は時間 t 経過した時の張力である．

試験終了時までのリラクセーション率は，PC グラウトの注入がある場合18%，PC グラウトの注入がない場合15% であった．アラミド繊維ロッドの場合のリラクセーション率は，建設用先端複合材料技術協会（http://acc-club.jp/）によると３～15% であることから，アラミド繊維ロープのリラクセーション率は．アラミド繊維ロッドよりも上回る結果となっている．

5．結論

アラミド繊維ロープのリラクセーションを明らかにすることを目的にリラクセーション試験を実施した．今回の実験より以下のことが結論をして得られた．

1）アラミド繊維ロープのリラクセーションにおいて，PC グラウト材の有無はあまり影響していなかった．

2）アラミド繊維ロープのリラクセーションは，試験終了時までの緊張力の減少の約70% 近くが試験開始から72時間で終了する結果となった．

3）アラミド繊維ロープのリラクセーション率は，PC グラウトをシース内に注入した場合，4100時間で18% で，PC グラウトを注入しない場合15% となった．この値は，既往のアラミド繊維ロッドよりも上回る結果となった．

謝　辞

本研究は2020年度理工／建築・環境学会研究補助費を受けたものである．

また，本研究の実施に際に，岡田繁之氏（元極東興和株式会社），財前典男氏（極東興和株式会社），木村良輔（極東興和株式会社）からは多大なご協力を頂きました。紙面を借りてお礼を申し上げます．

参考文献

1）連続繊維補強材を用いたコンクリート構造物の設計・施工指針（案），コンクリートライブラリー88，pp.350-351，土木学会，(1997)．

2）連続繊維シートを用いたコンクリート構造物の補修補強指針，コンクリートライブラリー101，土木学会，(2000)．

3）連続繊維補強コンクリート系構造設計施工指針案，日本建築学会，(2002)．

4）川上清陛：連続繊維ロープの力学的特性，関東学院大学院研究科 pp.5-19，(2009)．

5）PC グラウトの設計施工指針：プレストレストコンクリート工学会，(2012)．

損傷を受けた1P 及び2P の筋かい耐力壁に対する金物による補修効果

神戸　渡 *
間庭正晴 **
山崎　樹 **
馬川昌大 ***
中野宗一郎 ***

REPAIR EFFECT USING HARDWARE ON DAMAGED BEARING WALLS

by

Wataru KAMBE
Masaharu MANIWA
Tatsuki YAMAZAKI
Akihiro UMAKAWA
Soichiro NAKANO

要　旨

筋かい耐力壁に地震力などの水平力が作用した場合，筋かい端部に損傷が生じることが多く，その結果建物の耐震性能を大きく低下させる要因となる．本研究では，補修用金物を開発した．本研究では，２つの異なる長さの壁を用いた水平加力試験を実施した．一度損傷した耐力壁の筋かい端部をその金物で補修し，再度水平加力試験を実施した．そして補修前後の構造性能を比較し，補修効果を検討した．その結果，開発した補修用金物が耐力壁の性能の回復に有用であることが確認された．

Abstract

When seismic force applies on the bearing wall, the ends of the brace are often damaged. Therefore, we developed hardware to repair the ends of the brace. In this study, a horizontal load tests were conducted using walls of two different lengths. The brace end of the bearing wall that was once damaged was repaired, and horizontal load tests were conducted again. Then, the structural performance before and after the repair was compared, and the repair effect is examined. As a result, it was confirmed that the developed repair hardware is useful for those bearing wall.

Key Words: *Repairing effect*, *Repairing hardware*, *Brace*, *Wooden bearing walls*

１．はじめに

木造住宅には，軸組構法・枠組壁工法・木質プレハブ構法などの形式があり，これらの中で軸組構法によるものが最も多いと言われている[1)]．軸組構法における耐震要素として，面材耐力壁や筋かい耐力壁があり，本研究では筋かい耐力壁を対象としている．

日本は地震国であるため，全ての住宅には建築基準法で規定されている耐震性能を保持させる必要がある．しかしながら，そこで想定している規模よりも大きい地震が発生することもあり，そのような巨大地震を受けると建物は大きく損傷を受ける危険性がある．大きな自然災害が発生した際，住宅は大きな被害を受けることがあり，その場合，被災者に対して応急仮設住宅が用意されることとなる．被害を受けた住宅は，再使用が可能か否か判定され，いわゆる赤紙・黄紙・青紙が貼付されることとなる．直ぐに住宅に住むことが難しいと判断された場合，被災者は応急仮設住宅で生活を始めることになる．応急仮設住宅は，通常生活に必要な機能を有しているものであるため有用なものであるが，慣れない応急仮設住宅での生活は被災者に身体的・心理的負荷となることもある．その結果，たとえ不自由であっても住み慣れた住宅での生活を希望する方がいることを耳にする．そこで損傷を受けた住宅が迅速に補修・補強され，被災者が住宅で生活することが可能となれば，このような問題が解消されるのではないかと考える．

* 関東学院大学 建築・環境学部建築・環境学科 准教授・博士（工学） ** 関東学院大学 建築・環境学部 学生
*** 関東学院大学大学院 大学院生
2021 年 11 月 29 日受理

大きな自然災害が発生した場合，住宅だけでなくインフラも被害を受けるケースが多く，それらの復旧等にも多くの人員が必要である．様々な復旧工事が同時に生じるため，作業をする方の不足が予想される．そこで，一般の方などが補助できるような補修作業であれば，人員不足の問題も解消されると考える．近年，いわゆるDIY（Do It Yourself の略）と呼ばれ，工具を使って身の回りのものを製作することを趣味とする方が多いと聞く．そのような方々は，様々な工具を所有しているため，それらの工具を用いた補修方法であれば，補修作業は迅速にすすむものと考えられる．

補修方法は，これまでいくつか提案されているが[2]，施工するために特殊な技術が必要であるものもあり，そういったものは汎用性が低いのではないかと考えられる．本研究では，多くの方が容易にできる補修方法の開発を目指している．

これまで，上記のような目標の下，木造の筋かい耐力壁を対象とする補修方法に関する検討を行ってきた．筋かい耐力壁が地震力を受けた場合，筋かいが圧縮力を受ける場合は筋かいが圧縮破壊することが主な破壊性状であり，引張力を受ける場合は筋かい端部の金物周辺での損傷が主な破壊性状である[3] ことは，よく知られている．圧縮破壊した筋かいを新規の材に交換した場合，耐力壁の性能が回復することを既往の研究[4] で示した．引張力を受けた筋かい端部では，ビスの引き抜けや土台の割裂などが発生するため，金物を交換しても，同じ場所にビスを打ち付けても，構造性能の回復は難しいと考えられ，ビス孔に接着剤を充填し，ある程度硬化が進んだ段階で，同じ場所に再度ビスを打ち付けるという補修方法を考え，その補修効果について既往の研究[5] で検討した．この方法により構造性能が回復することが確認されたが，充填剤の硬化状態を管理することが難しいということも確認された．そこで新しく補修用の金物（以下，補修用金物，と呼ぶ）を考え，それを用いた筋かい端部の補修方法を考え，検討を始めた[6]（補修用金物の詳細は次章参照）．

本研究は補修用金物の補修効果について検討することを目的としている．本研究では，まず筋かいが引張力を受けるような筋かい耐力壁を用いた水平加力試験を行い，試験終了後，筋かい端部を補修用金物で補修し，再度水平加力を加えるという流れで試験を実施する．補修前後の構造性能を比較し，補修効果を検討する．併せて，補修用金物のみを用いた場合の水平加力試験も行い，補修用金物の基礎的な構造性能を確認する．本研究で用いる耐力壁は1P と2P の耐力壁を用いることとする．

2．試験体

2．1　試験体の仕様

本研究では1P 及び2P の片筋かい耐力壁を用いて水平加力試験を行った．試験体の名称を Table1，試験体の形状を Fig.1に示す．本試験体は全て片筋かい耐力壁であり，水平加力の最終段階では筋かいに引張り力が作用する向きのものである．本研究では引張力を受ける筋かいの端部に焦点を当てているため，筋かいの向きは同方向にそろえており，間柱は設けないこととした．

筋かい材は，全層の繊維方向の揃っている単板積層材（以下 LVL）である．LVL の部材に関して，樹種はカラマツ，等級は100E-1級[7]，断面寸法は45×90mm である．土台･柱･梁は，異等級構成集成材（E105-F300）[8] である．樹種は，オウシュウアカマツ，土台・柱の断面寸法は105×105mm，梁は105×180mm である．柱脚部の金物には，ホールダウン U35kN 用ビス留め式（タナカ（株）製）を用いた．筋かい端部の接合金物にはジャスティーガセット・ライト（(BX カネシン（株）製）以下，接合金物と呼ぶ）を用いた．

Table1に示すように，本研究では1P・2P の片筋かい耐力壁に対して，単調加力もしくは繰り返し加力を与えた．単調加力を与えた試験体は補修後も単調加力を与え，繰り返し加力を与えた試験体は補修後も繰り返し加力を与えるものとした．補修前の試験体を A ～ D と名付け，それらの補修ごとの試験体は A-re ～ D-re と名付けた．r-A ～ r-D の試験体は，接合金物を用いず，補修用金物のみを用いた耐力壁であり，これらも1P・2P のものに対して，単調加力もしくは繰り返し加力を与えた．

Table1　Specimens

試験体名称	壁長［mm］	加力方法	○回目の加力における金物の種類	
			1回目	2回目
A	910	単調	接合金物	接合金物＋補修用金物
A-re				
B		繰り返し		
B-re				
C	1820	単調		
C-re				
D		繰り返し		
D-re				
r-A	910	単調	補修用金物のみ	－
r-B		繰り返し		
r-C	1820	単調		
r-D		繰り返し		

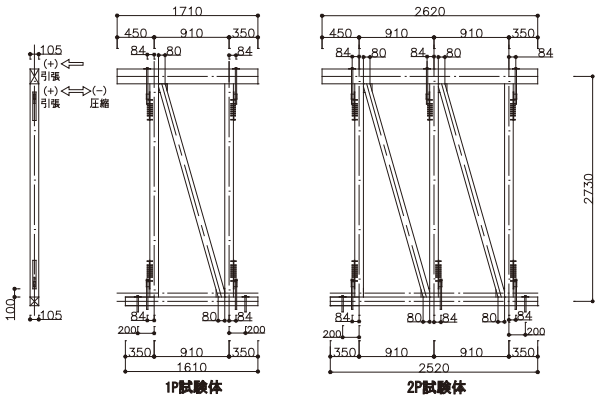


Fig.1　Geometry of specimens (Unit:mm)

2．2　補修用金物

本研究で用いる補修用金物は，既往の研究で開発したものであり，その補修用金物の形状を Fig.2，本研究で使用する接合金物と比較した様子を Photo1に示す．写真に示すように，補修用金物は接合金物より大きいものであり（概要寸法：厚さ t=1.6mm，200×120×55mm），そのビス孔は接合金物の端部より外側となるようにビス孔を設けている．よって，補修用金物は接合金物を覆うように配し，その状態でビスを打ち付けるものである．接合金物と補修用金物の鋼板の厚さは同じである．ビスには CPQ-45を用い，土台･梁に4本，柱に６本，筋かい側に７本留め付けるものである．

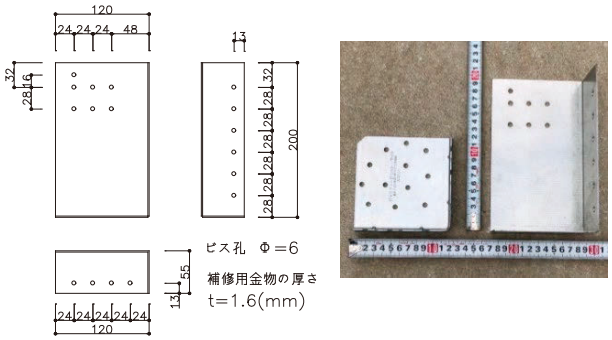


Fig.2　Repairing hardware Photo1 Joint and Repair hardware

2．3　補修手順

本試験における補修手順を説明する．Fig.3に示すように，初期状態→水平加力試験→補修→２回目の試験，という手順で進める．最初の水平加力試験が終了した後，柱が直角になるまで，試験機で押し戻し，留め付けてある接合金物は取り外さず，補修用金物を上からかぶせ，ビスで留め付ける，という手順である．工具は市販されている電動ドリルである．以上の手順で補修は終了となる．

3．試験方法

本研究における試験方法は，日本住宅・木材技術センターのマニュアル[9] を参考とした．試験体はアンカーボルトで基礎鋼梁に留めつけ，その頂部にオイルジャッキで水平力を加えることとした．ロードセルにより荷重，変位計により試験頂部変位と土台変位を測定した．載荷は，単調引張加力と正負繰り返し加力を行った．単調引張加力は，加力を増加させていき1/50rad 後に最大荷重の80% の荷重に低下，または，せん断変形角が1/15rad 以上に達するまで加力を行った．正負繰り返し加力は，±1/450rad，±1/300，±1/200，±1/150，±1/120，±1/100，±1/75，±1/50を各1サイクルずつ行い＋1/50後に最大荷重の80% の荷重に低下，または，せん断変形角が1/15rad 以上に達するまで加力を行った．試験結果に対して，pickpoint[10] を用い，構造性能を算出した．

Fig.3　Flow on tests and repairing

4．試験結果

4．1　破壊性状

本試験体の主な破壊性状を Photo2～5に示す，破壊性状の一覧を Table2に示す．

まず接合金物を用いた1P・2P 試験体における主な破壊性状は，筋かいに留め付けたビスが部材にめり込み，その後引き抜けるものであった．また2P 試験体では，試験体中央の筋かい接合部より試験体右端の筋かい接合部の方がビスの引き抜けの度合いが大きかった．一方，土台・梁・柱のビスの引き抜けは見られず，金物に曲げ変形等の損傷も見られなかった．

次に補修後の試験体では，1P・2P 試験体共に補修用金物の多くに変形が見られ，土台・梁・柱においてビス孔を基点として繊維方向に割れが見られた．また2P 試験体は，試験体中央の筋かい接合部より試験体右下で補修用金物を留め付けている土台側のビスの引き抜けの度合いが大きかった．一方，1P･2P 試験体に留め付けていた補修用金物では，土台･梁・柱でのビスの引き抜けが見られたが，筋かい側に留め付けていたビスには引き抜けは見られなかった．

次に補修用金物のみを用いた試験体は，金物に変形が見られ，補修後の試験体と同様な割れが見られた．2P 試験体では，土台・梁・柱のビスの引き抜けが見られた．一方，1P 試験

体ではビスの引き抜けは見られなかった．また両試験体において筋かいに打ちつけたビスは引き抜けなかった．例外として r-C 試験体は，試験体右下の筋かい接合部より試験体中央の筋かい接合部の補修用金物の変形が大きかった．

全ての試験体の試験後の解体時のビスの状態より，ビスには曲げ変形はほとんど生じていないことが確認された．

接合金物のみの場合はビスの引き抜けのみであり，補修用金物を用いた場合はその他の損傷も最終段階では見られた．これは，補修用金物を用いた方が損傷しやすいと誤解を招く恐れがある．次節で示すように補修用金物を用いた場合は，耐力壁の変形が大きく，その結果，接合部に発生する変形も大きくなっており，そのため他の損傷も生じたものである．そのような大きな変形が発生しても耐力低下が生じなかったといういうことが，本補修用金物が有用な点であると考えられる．

Photo2　Failure condition(1)

Photo3　Failure condition(2)

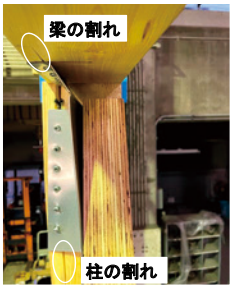


Photo4　Failure condition(3)

Photo5　Failure condition(4)

Table2　Failure conditions

状態・試験体名称		ビスの抜け	金物の曲げ変形	部材の割れ（土台・柱・梁）
接合金物のみ	A	✓		
	B	✓		
	C	✓		
	D	✓		
接合金物（損傷）＋補修用金物	A-re	✓	✓	✓
	B-re	✓	✓	✓
	C-re	✓	✓	✓
	D-re	✓	✓	✓
補修用金物のみ	r-A		✓	✓
	r-B		✓	✓
	r-C	✓	✓	✓
	r-D	✓	✓	✓

4．2　荷重 - 変形角関係

接合金物を用いた試験体と補修用金物のみを用いた試験体の荷重 - 変形角関係を Fig.4〜7，に示す．補修用金物のみを用いた試験体は，接合金物のみの試験体と比べ，初期勾配が小さくなる傾向がみられ，加力の初期段階では前者より下側を挙動している．その後，一度荷重が停滞した後，再度荷重が上昇する挙動を示し，最大荷重は前者と同等程度まで上昇する傾向が見られた．この挙動は，ビスを打ち付けていない面が大きいため，鋼板に板座屈が生じ，変形が進むにつれて引張変形に移行していくため，このような挙動となったものと推察される．このような二段階にわたる挙動が本補修用金物を取り付けた場合の特徴であると言える．また，最大荷重時変位は，前者と比べると明らかに大きく，変形性能に優れた耐力壁となるような金物であることが確認できた．

次に接合金物を用いた試験体と補修後の試験体の荷重 - 変形角関係を Fig.8〜11に示す．

補修後の試験体の初期剛性は，補修前に比べて小さい傾向がわかる．これは先に述べた補修用金物のみを用いた壁の場合，剛性が若干小さいため，その傾向が表れたものと判断できる．一方で，補修後の試験体は最大荷重，最大荷重時変位が補修前より明らかに大きくなることが確認できた．このことから本補修用金物は，補修の効果を有するものと言える．

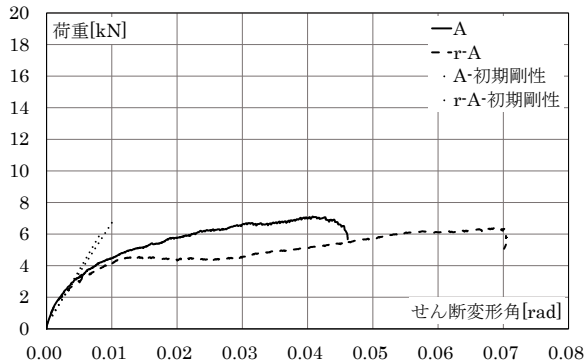


Fig.4　Relationship with load and inter-story drift angle (A specimen and r-A specimen)

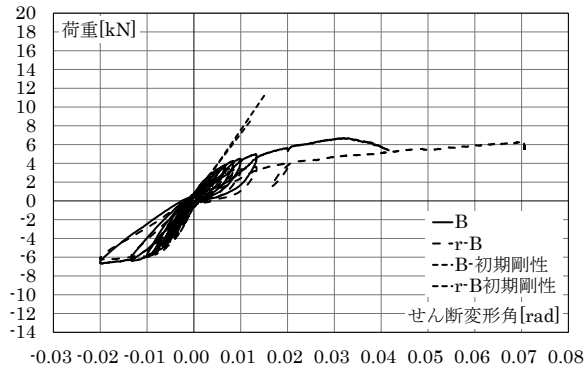


Fig.5　Relationship with load and inter-story drift angle (B specimen and r-B specimen)

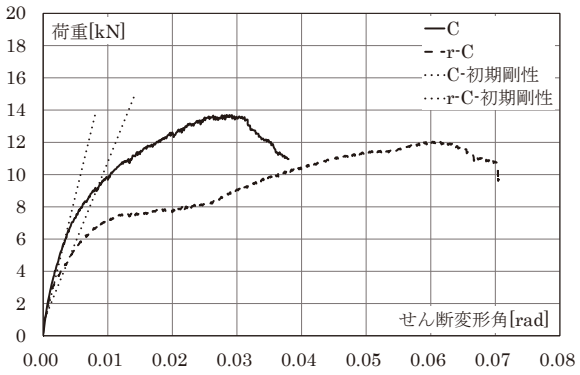


Fig.6 Relationship with load and inter-story drift angle (C specimen and r-C specimen)

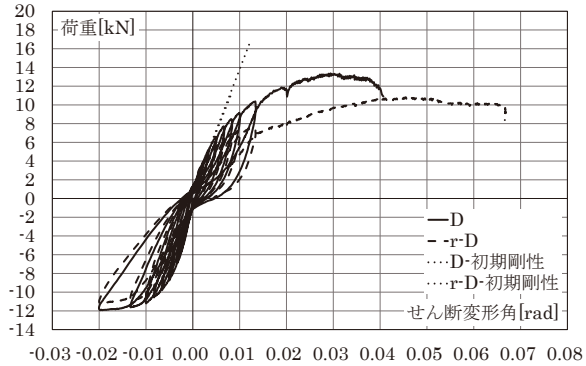


Fig.7 Relationship with load and inter-story drift angle (D specimen and r-D specimen)

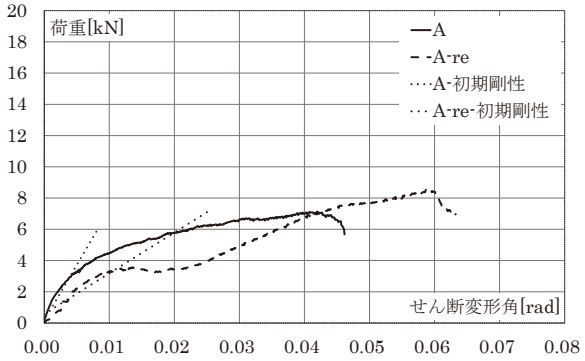


Fig.8 Relationship with load and inter-story drift angle (A specimen and A-re specimen)

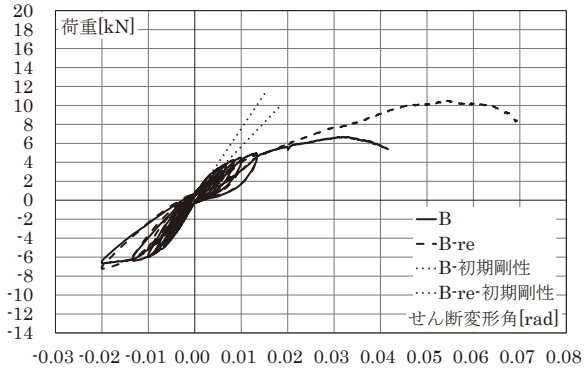


Fig.9 Relationship with load and inter-story drift angle (B specimen and B-re specimen)

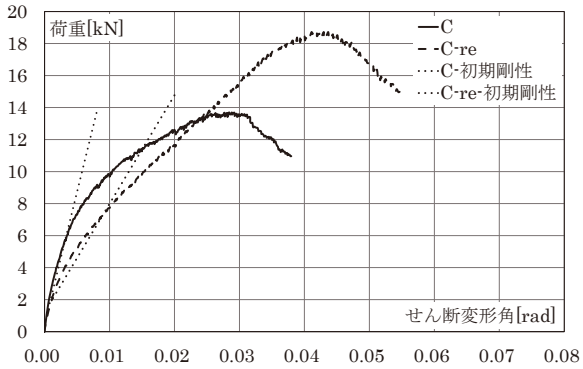


Fig.10 Relationship with load and inter-story drift angle (C specimen and C-re specimen)

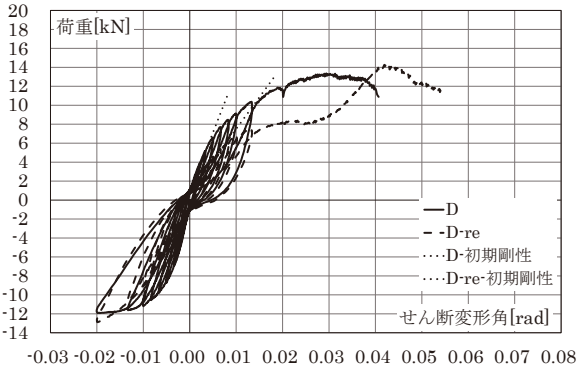


Fig.11 Relationship with load and inter-story drift angle (D specimen and D-re specimen)

4．3　接合金物と補修用金物を用いた場合の比較

接合金物と補修用金物を用いた結果を Table3，Fig.12に示す．補修用金物のみを用いた試験体では，接合金物を用いた試験体よりも最大荷重は若干低かったが，エネルギーは大きかった．最大荷重に関して補修用金物のみの値を接合金物の値で除した比率は，r-A 試験体は89%，r-B は94%，r-C は88%，r-D は80% であった．エネルギーの比率は，r-A では136%，r-B は153%，r-C は158%，r-D は138% であった．

Table3 Test results

名称	最大荷重［kN］	補修用金物／接合金物［%］	初期剛性［kN/mm］	補修用金物／接合金物［%］	エネルギー［kN・mm］	補修用金物／接合金物［%］
A	7.11	89.9	0.26	89.9	692.95	136.1
r-A	6.39		0.23		943.09	
B	6.69	94.4	0.27	89.6	586.57	153.8
r-B	6.32		0.24		902.28	
C	13.70	88.1	0.60	60.5	1121.44	158.5
r-C	12.06		0.37		1777.71	
D	13.37	80.9	0.46	103.5	1172.23	138.4
r-D	10.82		0.48		1622.71	

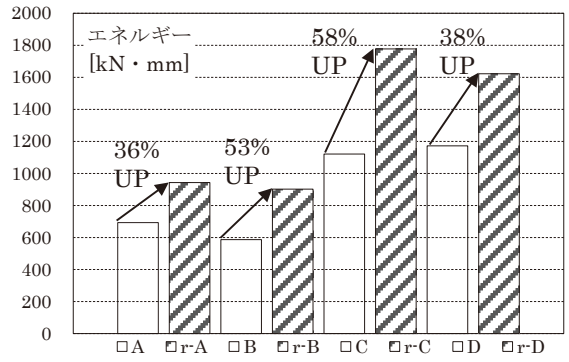


Fig.12　Comparison with energy on joint hardware and repairing hardware

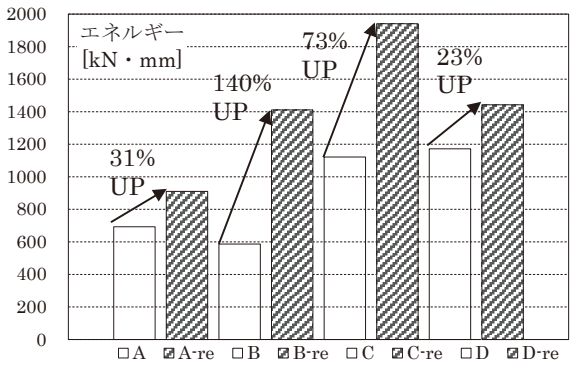


Fig.14　Comparison with energy on before and after repair

4．4　補修前後の比較

補修前後の比較を Table4，最大荷重の比較を Fig.13，エネルギーの比較を Fig.14に示す．

補修前の試験体と比べて補修後の試験体では初期剛性は低かったが，最大荷重及びエネルギーは増加した．最大荷重に関して補修後の値を補修前の値で除した比率は，A-re 試験体では120%，B-re は156%，C-re は136%，D-re は106% であった．エネルギーの比率は，A-re 試験体では131%，B-re は240%，C-re は173%，D-re は123% であった．

Table4　Comparison before and after repairing

名称	最大荷重［kN］	補修後／補修前［%］	初期剛性［kN/mm］	補修後／補修前［%］	エネルギー［kN・mm］	補修後／補修前［%］
A	7.11	120.0	0.26	36.7	692.95	131.4
r-A	8.54		0.10		910.37	
B	6.69	156.7	0.27	44.7	586.57	240.6
r-B	10.49		0.12		1411.07	
C	13.70	136.7	0.60	41.1	1121.44	173.1
r-C	18.72		0.25		1940.72	
D	13.37	106.8	0.46	53.1	1172.23	123.0
r-D	14.28		0.24		1442.20	

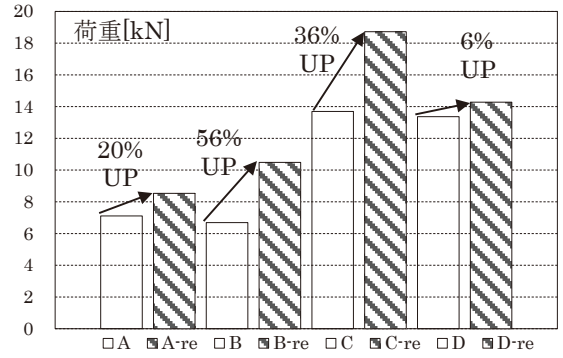


Fig.13　Comparison with maximum load on before and after repair

5. まとめ

本研究では，筋かい耐力壁を対象とし，筋かいが引張り力を受け，筋かい端部が損傷した後に補修用金物を取り付け，再度水平加力試験を行った．補修前後の構造性能を比較し，本研究で提案している補修用金物の補修効果を検討した．

補修用金物を用いた耐力壁と接合金物を用いた耐力壁を比べた場合，最大荷重における比率が80% 以上，エネルギーにおける比率が136% 以上であった．剛性に関しては大きな補修効果は見られなかったが，十分に耐力を回復させることが可能であり，かつ大きな変形能力を新たに付与させることができることから，本補修用金物は有用であると考えることができる．

本補修用金物で補修した耐力壁では，補修前後の構造性能の比率は，最大荷重では106% 以上，エネルギーでは123% 以上であった．このように，本補修用金物は，その基礎的性質においても市販の接合金物と近い性能を有していることが確認され，この性能により補修後の耐力後の構造性能が回復したものと判断することができる．

また本研究の範囲では，壁長・加力方法の違いが影響した補修効果の差は見られなかった．

謝　辞

本研究を進めるに当たり，2021年度　関東学院大学　理工／建築・環境学会研究補助，課題名：地震を受けた後の筋かい耐力壁を対象とした補修用金物の開発に関する研究，研究代表：神戸渡の助成を受けた．試験の実施にあたり，（株）ポラス暮し科学研究所　照井清貴氏，杉本泰輝氏，日本工業大学　那須秀行教授にご協力いただきました．この場にて，御礼申し上げます．

参考文献

1）杉山英男　編：木質構造（第 4 版），共立出版，pp. 1-23，2008.
2）木造［耐震工法］パーフェクトガイド 改訂版，エクスナレッジ，2012.
3）日本建築学会：木質構造部材・接合部の変形と破壊，

pp. 122-127, 2018.
4）神戸渡，大上渓介，斎藤智之：損傷後に筋かいを交換することによる木質構造の筋かい耐力壁の耐震補強，関東学院大学工学総合研究所報，第45号，pp. 25-30, 2017.3.
5）神戸渡，齋藤智之：損傷を受けた筋かい耐力壁の接合部の補修方法に関する実験的研究－エポキシ系接着剤を用いた場合－，関東学院大学理工／建築・環境学会　研究報告，Vol.63，pp. 73-80，2020.3.
6）馬川昌大，神戸渡：損傷を受けた1P 及び2P 筋かい耐力壁の接合部金物による補修効果の検証，日本建築学会大会学術講演梗概集，Ⅲ，pp.595-596，2021.9.
7）単板積層材の日本農林規格，農林水産省告示第475号，2019.6（試験当時の規格）.
8）集成材の日本農林規格，農林水産省告示第475号，2019.6（試験当時の規格）.
9）（公財）日本住宅・木材技術センター：木造軸組工法住宅の許容応力度設計（2017年版），pp. 289-304，2017.
10）軽部正彦，原田真樹，林知行：荷重変形曲線のモデル化とその問題点共有のための提案特徴点抽出の自動化ツールについて，日本建築学会学術講演梗概集，Ⅲ，pp. 215-216，2001.

集成材と単板積層材を用いた塑性座屈強度の評価方法に関する検討

神戸　渡*
井道裕史**
野田康信***
鈴木賢人****

A STUDY ON EVALUATION METHOD FOR PLASTIC BUCKLING STRENGTH OF GLULAM AND LVL

by

Wataru KAMBE
Hirofumi IDO
Yasunobu NODA
Kento SUZUKI

要　旨

本研究では，集成材と単板積層材の正方形断面部材の圧縮試験を行った．既往の研究において座屈強度の評価のために材料試験として短柱の縦圧縮試験を実施したが，適切な評価をすることが難しかった．そこで本研究では新たに曲げ試験体を用意し，非破壊試験と曲げ試験を実施した．

曲げ強度の半分の応力度における圧縮ひずみを降伏ひずみとして定義し，圧縮試験体の座屈強度を評価することとした．その結果，座屈強度は木質構造設計規準の評価式による値と近い値となり，適切な評価が可能であることを確認した．

Abstract

In this study, a compression test was conducted with square cross section structural members of Glulam or laminated veneer lumber (LVL). In previous studies, we had conducted compression tests with short columns for determining the yield strain, however but it was difficult to make an appropriate evaluation. Here non-destructive testing and bending tests were conducted as material tests.

In this study, the strain at a stress level of half the strength was defined as the yield strain, and based on the strain we evaluate the yield buckling strength through the compression tests. As result, we can confirm a high correlation between the test results and the standard equation.

Key Words: *Wooden members*, *Buckling strength*, *Evaluation method*, *Glue-laminated timber*, *Laminated veneer lumber*

１．はじめに

既往の研究において，長方形断面の合板，単板積層材（以下，LVL と呼ぶ）[1), 2)] を用いた圧縮試験を実施し，木質構造の構造用部材として用いることを想定し，それらの座屈強度に関する研究を行ってきた．それに引き続き，正方形断面の集成材と LVL を用い，細長比をパラメータとした圧縮試験を行い，それらの座屈強度に関する検討を行った[3)]．ここでは材料試験として短柱の縦圧縮試験を実施したが，断面の向きによる違い毎に評価する手法に難しさがあることが明らかとなった．短柱の縦圧縮試験では，積層の向きの違いによる構造性能の差異が明確に表れないためと思われる．曲げ試験であれば，そのような問題は発生しないと予測できる．

そこで本研究では，新たに曲げ試験を材料試験として実施することとした．その結果を用いて塑性座屈強度の評価方法について検討することが本研究の目的である．なお本研究の一部は既報[4)] にて発表した．

２．材料・試験方法

２．１　材料

本研究で用いた材料について説明する．集成材に関して，

* 関東学院大学 建築・環境学部建築・環境学科 准教授・博士（工学）**（国研）森林研究・整備機構 森林総合研究所 室長・博士（農学）
***（国研）森林研究・整備機構 森林総合研究所 研究企画官・博士（農学）
****（国研）森林研究・整備機構 森林総合研究所 主任研究員・博士（工学）

2021 年 12 月 2 日受理

樹種がオウシュウアカマツ，日本農林規格（以下，JAS）[5]による等級がE95-F315の同一等級構成集成材を用いた．LVLに関して，樹種がカラマツ，JAS[6]による等級が120E-1級，主繊維方向に直交する単板の無いA種構造用単板積層材を用いた．断面寸法として60×60［mm］と120×120［mm］の２種類を用意した．

集成材の試験体の密度の平均値は540［kg/m^3］，表面含水率の平均値は13.6［%］，LVLの試験体の密度の平均値は640［kg/m^3］，表面含水率の平均値は6.5［%］であった．集成材の試験体に関して，60mm角のものは約15mm厚のラミナを４層積層したもの，120mm角のものは約25mm厚のラミナを５層積層したものを所定の寸法となるようにプレーナー掛けで仕上げたものである．用いた材料は，特別に選んだものではなく，一般的な流通材である．

２．２　材料試験（非破壊試験・曲げ試験）

本研究では材料試験として２種類の非破壊試験と曲げ試験を実施する．まず用意した全ての試験体を用いて非破壊試験を実施する．そして同じ材料を用いて曲げ試験を行う．本研究では，（公財）日本住宅・木材技術センターの構造用木材の強度試験マニュアル（以下，HOWTEC法）[7]に従い，たわみ振動計測試験（以下，図中では“T. G. H.”とする（Timoshenkoのたわみ理論に基づくGoens-Hearmon回帰法の略)），縦振動計測試験（以下，図中では“L. V. T.”とする（Longitudinal Vibration Testsの略)）と曲げ試験（以下，図中では“B. T.”とする（Bending Testsの略)）を実施した．各方法のヤング係数の算出方法はHOWTEC法に準拠した．

曲げ試験の方法をFig.1，寸法をTable1，試験の様子をPhoto1に示す．曲げ試験では，支持条件は一端ピン他端ローラーとし，３等分点４点載荷とした．梁のスパンは梁せいの18倍であり，図における$a = S = 6d$（d：梁せい）となる．

Table1に示すように，用意した試験体は，断面の大きさ，断面の向き，材料をパラメータとしている．曲げ試験において，立面より接着層が見えるものと，それを90度回転させたものを用意しており，前者をV試験体，H試験体と呼ぶ．また接着層が見える面をV面，見えない面をH面と呼ぶ．これは圧縮試験でも同様である．各試験体に対して，たわみ振動計測試験，縦振動計測試験，曲げ試験を実施しており，１試験体から３つのヤング係数を算出する．各パラメータの試験体を４体ずつ用意し，全32体用意した．

既報[3]で示した圧縮試験体の概要を説明する．圧縮試験の方法をFig.2，前報の研究で実施した試験のパラメータをTable2に示す．両端にナイフエッジを設けることで両端ピン支持条件とし，単調加力で試験した．立面より接着層が見える試験体をV試験体，見えない試験体をH試験体と呼ぶ．

Table1　Specimen for bending tests

Specimen	material	Cross section［mm］	L［mm］	a［mm］	S［mm］	e［mm］	number
G-60-V-4B	Glulam	60×60	1080	360	360	100	4
G-60-H-4B							4
L-60-H-4B	LVL						4
L-60-V-4B							4
G-120-H-4B	Glulam	120×120	1080	720	720	120	4
G-120-V-4B							4
L-120-H-4B	LVL						4
L-120-V-4B							4

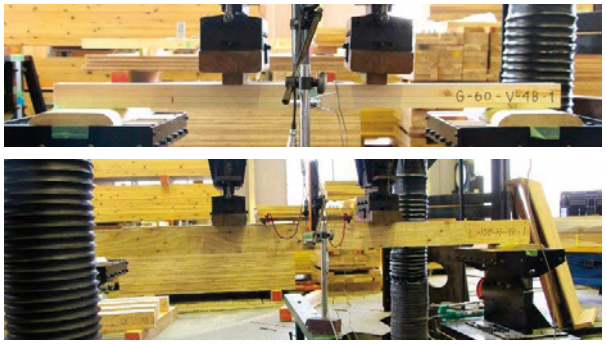


Photo1　Test statue(Upper: G-60-V, Buttom:L-120-H)

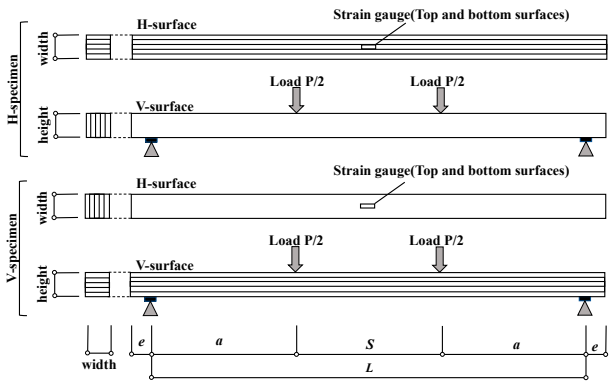


Fig.1　Bending tests (Unit:mm)

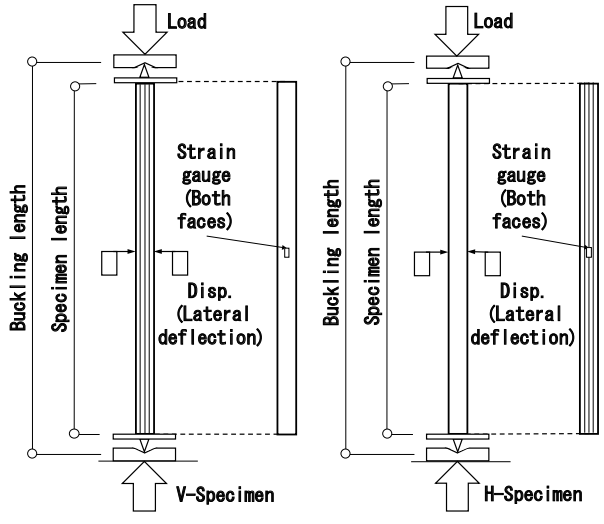


Fig.2　Compression tests with long columns

Table2 Test parameter for compression tests with long columns

Slenderness ratio（λ）	Cross section [mm]	Buckling length [mm]	Specimen length [mm]
30	120×120	1040	870
40		1390	1220
60		2080	1910
90		3120	2950
100		3460	3290
120		4160	3990
150	60×60	2600	2430
160		2770	2600
180		3120	2950
200		3460	3290

3　試験結果

3．1　非破壊試験

たわみ振動計測，縦振動計測，曲げ試験より得られたヤング係数の分布図を Fig.3，Fig.4に示す．

試験結果より得られたヤング係数に対して，木質構造設計規準（以下，木規準と呼ぶ）[8] に示されている方法に従い，統計処理を行った．式１）を用い，信頼水準75% の50% 下側許容限界値と信頼水準75% の95% 下側許容限界値とを算出した．前者を50% 下限値（E_0），後者を5% 下限値（$E_{0.05}$），と呼ぶこととする．これらの値を式１）に入力し，試験結果と比較する．

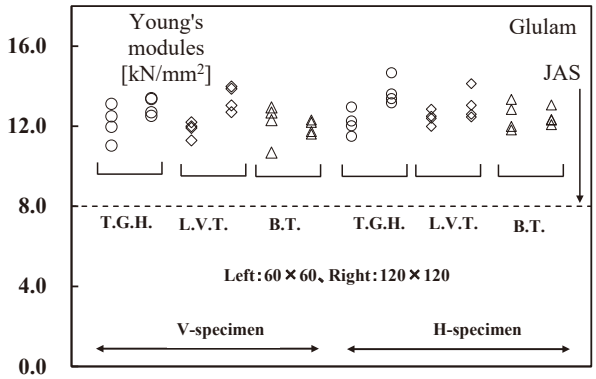


Fig.3 Test results of non-destructive tests (Glulam)

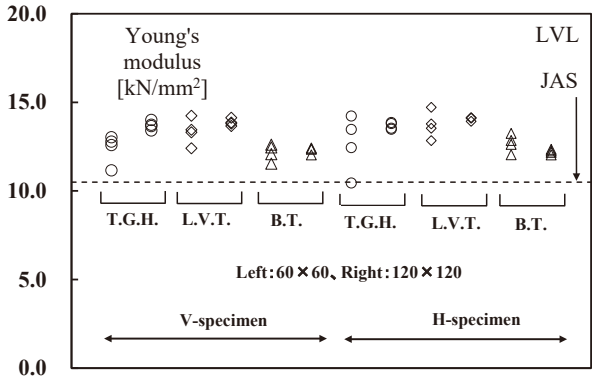


Fig.4 Test results of non-destructive tests (LVL)

$$TL = \bar{x} - K \cdot s \qquad \text{式１)}$$

ここで，TL：許容限界値，$\bar{x}$：平均値（ここでは試験により得られたヤング係数），s：試験より得られた標本標準偏差，K：試験体数に依存する定数

集成材ではＶ試験体よりＨ試験体のヤング係数の平均値の方が1.06倍大きく，LVL ではＨ試験体よりＶ試験体の平均値の方が1.02倍大きく，著しい差は見られなかった．JAS では断面の向きが異なってもヤング係数は同一とされており，そのことが確認できた．全ての試験結果は木規準に示されている値よりも大きいことが確認された．また，断面の大きさの違いによる顕著な差は見られなかった．

3．2　曲げ試験

試験における破壊状況の例を Photo2，集成材の応力度－ひずみ関係の例を Fig.5，LVL の応力度－ひずみ関係の例を Fig.6に示す．

Photo2に示す通り，すべての試験体が加力点間で曲げ変形が進行したのち，曲げ破断が見られた．集成材，LVL ともに試験体の一部において，最終的に節やフィンガージョイントでの破断が確認されたが，それによる他の試験体との著しい違いは，試験結果から見られなかった．また，破断形状に関して，集成材においては，破断した際に節や節周辺を通過するひびが多く見られ，LVL においては，特にＶ試験体において接着面が剥離したような破壊が見られることが主であった．

荷重 - ひずみ関係は，最初直線的に荷重が上昇し，その後勾配が低下する挙動であった．低下の度合いは集成材の方が大きい傾向が見られ，LVL の方が直線的な挙動であるものが多く見られた．試験は荷重が最大荷重の80% 以下に低下するまで行っており，その間の測定値を示している．

Table3 Young's module (Unit: kN/mm²)

Material	type of cross section	type of evaluation method	T.G.H.	L.V.T.	B.T.
Glulam	V-specimen	E_0	12.4	12.4	11.9
		$E_{0.05}$	10.8	10.5	10.5
	H-specimen	E_0	12.7	12.6	12.3
		$E_{0.05}$	10.7	11.3	11.3
	AIJ	E_0	9.5		
		$E_{0.05}$	8.0		
LVL	V-specimen	E_0	12.8	13.5	12.1
		$E_{0.05}$	11.1	12.3	11.5
	H-specimen	E_0	12.9	13.8	12.3
		$E_{0.05}$	10.5	12.7	11.5
	AIJ	E_0	12.0		
		$E_{0.05}$	10.5		

Photo2　Test statue(Upper:G-60-H, Buttom:L-120-V)

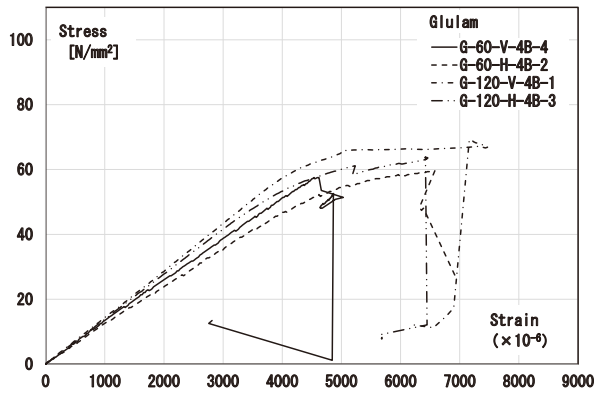


Fig.5　Relationship with load-strain (Glulam)

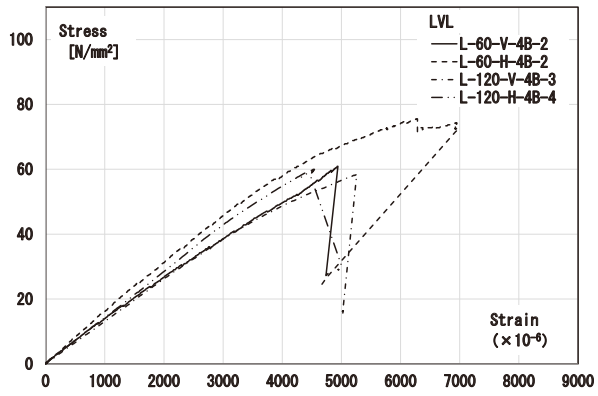


Fig.6　Relationship with load-strain (LVL)

4　座屈強度の評価

4．1　評価方法・降伏ひずみ

木規準[8]には以下のような座屈強度の評価方法が示されている。ここで細長比100を超える範囲は弾性座屈が発生する領域であり，本研究では塑性座屈強度の評価方法の検討に焦点を当てているため，細長比100以下の範囲が対象となる．

$F_k = \eta F_C$　　式２）

$\eta = 1$　　（$\lambda \leqq 30$）

$\eta = (1.3\text{-}0.01\lambda)$　　（$30 < \lambda \leqq 100$）

$\eta = 3000/\lambda^2$　　（$\lambda > 100$）

ここで，F_k：座屈応力度，F_C：基準材料強度，

λ：細長比，η：座屈低減係数

本研究における検討の流れを Fig.7，その検討結果を Table4に示す．木質材料は明確な降伏点を持たない材料であるため，降伏点・降伏ひずみを定義することが難しく，これまでの検討では応力ひずみ関係の弾性限を見出し，降伏ひずみを定めていたが[1),2)]，機械的方法でないため，汎用性が低いという問題点があった．そこで，以下に示す方法で逆算的に降伏ひずみを定め，それに基づいて再度圧縮試験体の座屈強度を評価し，式２）の評価式との関係を検討することとした．

既往の研究[3),9),10)]では細長比を変化させた圧縮試験を行った．まず，式２）よりF_kを計算し，それをσ_Aと名付け，その時の圧縮ひずみをε_Aとする．そして，ε_Aの最大値の10の位を切り上げた値をε_Bとする．次に，曲げ試験体における圧縮ひずみがε_Bに達した時の応力度をσ_Bとする．ε_Bと最大応力度（σ_{MAX}）に対するσ_Bの比率を Table4に示す．同表より，その比率はおおよそ1/2に近いことが見て取れる．

そこで，各曲げ試験体の最大応力度の半分の応力度の時の圧縮ひずみの平均値を，本研究における座屈評価のための降伏ひずみと定義する．この降伏ひずみを用いた座屈強度の算出を次節で行う．

4．2　評価結果

既往の研究[1),2)]と同様に考え，Fig.7上段に示すひずみ－応力度関係図において，先の検討とは逆の流れで，ひずみが降伏ひずみに達した時の応力度を座屈応力度となる．それらをプロットしたものを Fig.8，9に示す．

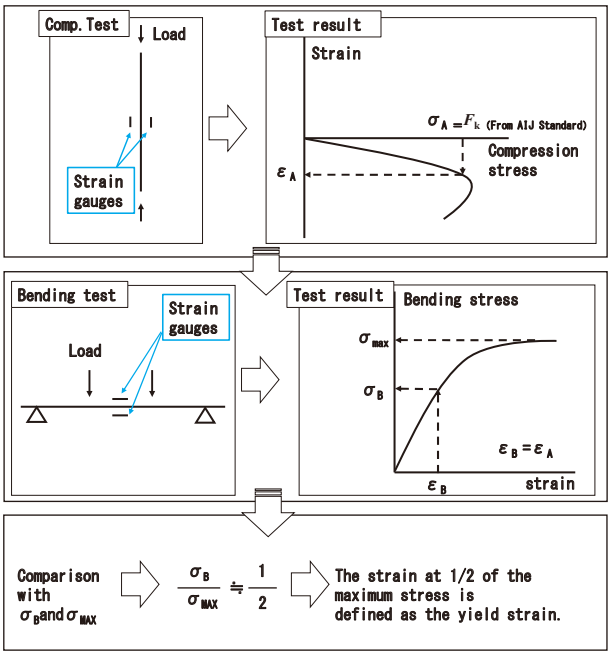


Fig.7　Evaluation flow of plastic buckling strength in this study

既往の研究[9), 10)]では，試験結果が式２）の値を下回ることが多くあり，適切に評価できなかったが，同図に示すように，限界細長比100未満の試験体に対しても，木規準の式よりも試験結果が高い値であり，適切に座屈強度が評価できている傾向が見られた．また，100未満から100以上への移行する際にも，評価式は連続的であり、且つ支障がないことが確認できる．言い換えると，本研究で取り扱った細長比の全領域において座屈強度式が実験値に対して安全側に評価していることが確認できる．

Table4に示すように，本研究で定めた降伏ひずみは2000～2600μであった．既往の研究[2)]において，カラマツのLVLを用いた座屈強度に関する検討を行っており，この検討における降伏ひずみは2400μと定めている．以上のことから，曲げ試験における最大応力度の半分の値におけるひずみを降伏ひずみとして用いることで，木規準の座屈強度式が座屈応力度の下限値となるように評価できることがわかった．

５．まとめ

本研究では，正方形断面の集成材とLVLの圧縮試験に対して，塑性座屈強度の評価に関する検討を行った．曲げ試験の結果から，降伏ひずみを逆算的にもとめ，その降伏ひずみを用いて，圧縮試験の塑性座屈強度を定めた．その結果，木規準に示されている座屈強度式と非常に相関が高かった．よって，曲げ試験の最大応力度の半分の値の応力度におけるひずみを降伏ひずみとして定めることで，おおよそ圧縮試験の塑性座屈強度を定めることが分かった．

謝　辞

本研究は，関東学院大学と森林総合研究所の共同研究の一環として行ったものである．本研究を進めるに当たり，2019年度　関東学院大学　理工／建築・環境学会研究補助，課題名:木質材料の座屈強度に関する実験的研究，研究代表:神戸渡の助成を受けた．実験を進めるにあたり，日本建築学会　木材強度検証小委員会の委員より有益な助言をいただきました．実験の実施には，関東学院大学　犬塚美佳さん，馬川昌大さん，加藤誠史さん，小澤奎太さん，園田一樹さん，角田寛太さん，和田七海さん，大室美帆さん，村上初音さん，田中琳さん，中野宗一郎さん（当時）の協力をいただきました．この場にて御礼申し上げます．

Table4　Plastic strain in this study

試験体		σ_B / σ_{MAX}	ε_B	座屈評価のための降伏ひずみ
集成材	V 試験体	25/42	2600	2210
	H 試験体	33/65	2200	2216
LVL	V 試験体	16/27	2300	2025
	H 試験体	25/42	2000	2519

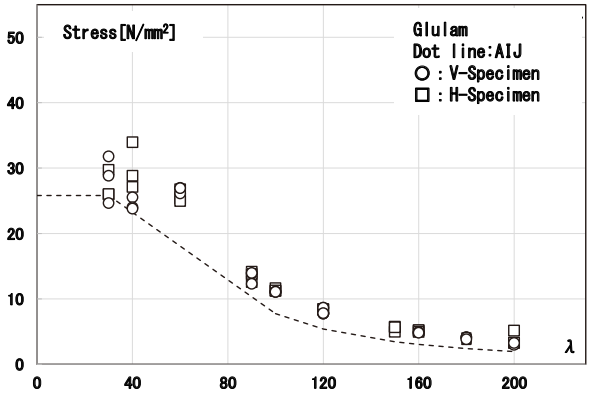


Fig.8　Comparison with tests and evaluation results (Glulam)

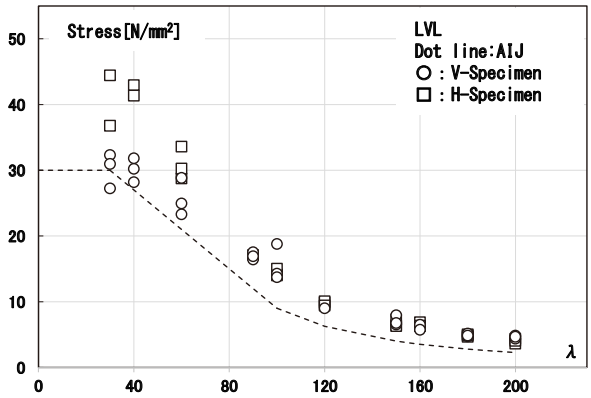


Fig.9　Comparison with tests and evaluation results (LVL)

参考文献

1）神戸渡，高橋清和，伊藤拓海，青木謙治：軸材としての厚物合板の耐圧縮性能に関する実験的研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.78，No.684，pp.355-361，2013. 2.
2）神戸渡，軽部正彦，青木謙治，成田敏基：カラマツのLVLを用いた座屈強度の評価手法に関する実験的研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.82，No.732，pp.227-237，2017. 2.
3）神戸渡，井道裕史，野田康信，鈴木賢人：木質材料の座屈強度に関する研究（その１）：弾性座屈強度の評価に関する考察，日本建築学会構造系論文集，第85巻，第777号，pp.1457-1467，2020. 11.
4）大室美帆，村上初音，田中琳，中野宗一郎，馬川昌大，井道裕史，野田康信，鈴木賢人，神戸渡：正方形断面の木質部材の曲げ座屈強度の評価方法に関する考察－曲げ試験による降伏ひずみを用いた場合－，第24回木質構造研究会技術発表会　技術報告集，pp.9-12，2020. 12.
5）集成材の日本農林規格：平成19年９月25日農林水産省告示第1152号（最終改正：令和元年６月27日農林水産省告示第475号）
6）単板積層材の日本農林規格：平成20年５月13日農林水産省告示第701号（最終改正：令和２年６月１日農林水産省告示第1062号）.

7）（公財）日本住宅・木材技術センター：構造用木材の強度試験マニュアル，2014.
8）日本建築学会：木質構造設計規準・同解説－許容応力度・許容耐力設計法－，pp.171-179，2006. 12.
9）小澤奎太，和田七海，犬塚美佳，加藤誠史，神戸渡，井道裕史，野田康信，鈴木賢人：細長比を変化させた正方形断面の集成材を用いた圧縮試験，第23回木質構造研究会技術発表会　技術報告集，pp.9-12，2019. 12.
10）犬塚美佳，加藤誠史，小澤奎太，和田七海，神戸渡，井道裕史，野田康信，鈴木賢人：細長比を変化させた正方形断面の単板積層材を用いた圧縮試験，第23回木質構造研究会技術発表会　技術報告集，pp.13-16，2019. 12.

食品機械用潤滑剤開発のための小型ボールオンディスク試験機の製作

武　井　吾　諭*
堀　田　智　哉**
水　野　泰　輔**

Design and Manufacture of Small Ball-on-Disk Tester for Developing Lubricants Used in Food Machinery

by

Asato TAKEI
Tomoya HOTTA
Taisuke MIZUNO

要　旨

時代の変化に応じて，潤滑油に課せられる要求性能も年々変化している．特に食品機械用潤滑剤では，より低毒性かつ潤滑剤本来の性能を発揮できることが求められている．食品機械用潤滑剤は，低温環境で使われるものもあり，実際に使用する環境での摩擦性能を明らかにする必要がある．本研究では，恒温槽内での試験が可能な小型のボールオンディスク試験機を製作し，動作を確認した．

Abstract

The performance requirements of lubricants have changed over the years in accordance with the changing times. Particularly in food machinery, lubricants with lower toxicity and higher performance than conventional lubricants are required. Food machinery lubricants are used in low temperature environments. Therefore, it is necessary to clarify the coefficient of friction in low temperature environment. In this study, a compact ball-on-disk testing machine was designed and manufactured, which can perform tests in a thermostatic chamber. The operation of the ball-on-disk testing machine was checked.

* 大学院機械工学専攻 ** 機械学系

2021 年 11 月 25 日受理

1　はじめに

その時代の変化に応じて，潤滑油に課せられる要求性能も年々変化し続けている．近年では，環境汚染に関連して，廃油処理の問題や人体に対する毒性の問題に関心が寄せられている．とくに食品機械に使用される潤滑油は，食中毒や食品添加剤の健康面への影響，農薬混入事件など，食品に関わる不安を感じさせるニュースも相まって，安全性への要求が高まっている．このことから，より低毒性の食品機械用潤滑剤の開発が必要である．

食品機械用潤滑剤とは，食品機械に使用する目的で開発された潤滑剤を指す．ここでいう食品機械とは，食品に関連する機械全般を指し，たとえば，食料品・飲料品などの製造，加工，梱包および出荷などに使用される機械である．したがって，一言で食品機械と呼んではいるが，加工ミキサや製粉機，製缶機など，その種類や用途はさまざまである．食品機械用潤滑剤は，食品機械の軸受，減速機，しゅう動部などに使用されることから，漏洩した場合は食品に偶発的に接触する可能性がある．そのため，万一の混入に備え，安全性の高い食品機械用潤滑剤が選択される[1]．このことから，もともと無塩バターやワセリンなどの食品に添加されるオイルが使用されていた[2]．現在では，機械自体の性能が格段に向上していることから，食品機械用潤滑剤にも潤滑剤本来の高い性能が求められるようになり，より高い性能を有する潤滑剤に置き換えられるようになった．食品衛生法における食品加工衛生環境の定義範囲は，食品と直接接触する器具に限られており，本来は食品と接触しない食品機械用潤滑剤の認証については，日本国内では法令や厚生労働省によって認可された規格はない[3]．このため，国際的に広く認知されている NSF H1 グレードが国内で最も普及している．これは，防錆用，タンク密閉に使用するガスケットやシールの脱着用，潤滑用として，食品と偶発的に接触する可能性のある箇所での使用が認められる[4]．

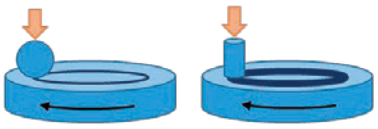
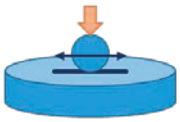
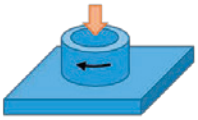
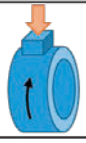
多種ある食品機械のなかには，チルド食品や冷凍食品など低温食品の製造のため，氷点下の低温環境でも使われるものもあり[5]，そのような機械に使用される潤滑剤は実際に使用される環境での摩擦特性を明らかにする必要がある．通常，氷点下での摩擦特性の評価には，専用の冷却機構を備えた摩擦試験機を使用するが，非常にコストがかかることが難点である．

そこで本研究では，恒温槽内での試験が可能な小型のボールオンディスク試験機を製作した．これにより，低温環境での試験を安価におこなうことが可能である．

2．ボールオンディスク試験

摩擦・摩耗試験は，試験片形状とすべり条件により，さまざまな組み合わせが存在する．そのため，**表 1** に示すように多種多様な摩擦試験装置が規格化されている．その中でボールオンディスク試験機は，**図 1** に示すように回転するディスクに固定したボールを押し当てる構造である．ボールと回転するディスクとが接触することで発生する摩擦力 F はビーム型ロードセルあるいは，はり側面に貼り付けられたひずみゲージによって測定される．これを垂直荷重 P で除することによって，ボールとディスクとの摩擦係数 μ を得る．摩擦・摩耗に関する学術論文においては，他の摩擦・摩耗試験方法

表 1　摩擦・摩耗試験の方式[7]

摩擦・摩耗試験の種別	試験形態	関連の工業規格
回転式ボール（ピン）オンディスク式		ASTM G99 JIS R 1613 JIS R 1691
往復動ボールオンディスク式		ASTM D5706 ASTM D5707 ASTM D6425
スラストシリンダ式		JUS K 7218
ブロックオンリング式		ASTM G77 ASTM D2714 ASTM D3704
四球式		ISO 20623 ASTM 2266　ASTM D2596 ASTM D2783　ASTM D4172 ASTM D5183　ASTM F2161 JIS K 2519

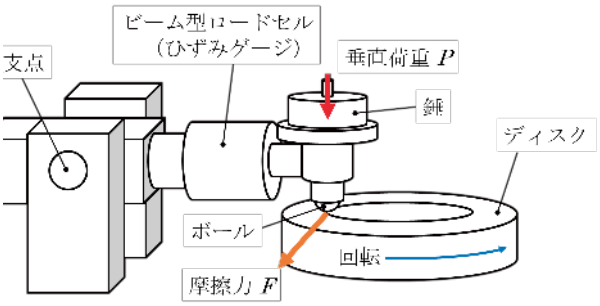


図１　ボールオンディスク試験機

と比較して多数の採用例があることからも，最も普及している摩擦・摩耗試験機であるといえる．また，試験片形状が円板および球であるため，難加工性の材料でも，比較的入手しやすい．また，点接触から試験を開始するため，当たりを出しやすい長所がある．一方，ボールの摩耗にともない，接触面積が増加し，試験中に面圧が減少していく短所がある[6]．

３．ボールオンディスク試験機の設計

試験機を設計するにあたって，食品機械用潤滑剤の使用環境から，試験機の使用可能温度および試験条件を次のように想定した．また，低温で試験をおこなうため，外形寸法は，恒温槽 HPAV-120-20（いすゞ製作所）の庫内（幅500 mm ×奥行400 mm ×高さ600 mm）に収めることが可能なものと想定した．

・環境温度－10～＋40℃で試験が可能
・樹脂歯車を想定し，しゅう動速度0.30 m/s，接触部の最大面圧40 MPa での試験が可能

ボールオンディスク試験機には，ディスクを回転させるモータと摩擦力を測定するロードセルを装置本体に備えることになるため，恒温槽に入れる必要がある．したがって，これらの使用可能温度が，試験機の使用可能温度を決める要因となる．ロードセルのアンプやモータのドライバおよびこれらを駆動させる電源，さらにデータを収集するためのデータロガーについては，ケーブルを介して装置本体に接続してあればよいので，これらは，恒温槽の外に設置すればよい．本試験装置ではロードセルは LUB-5KB（共和電業）とし，モータは BLM5120-A2（オリエンタルモーター）を用いた．それぞれの仕様を**表２**および**表３**に示す．それぞれ，動作保証温度が－10～＋40℃を満足している．

図２に設計した試験機の3DCAD モデルを示す．この CAD モデルは装置本体のみであり，これに操作パネルがケーブルで接続される．装置本体の外寸法は幅320 mm ×奥行200 mm ×高さ318 mm であり，恒温槽の庫内に収めることが可能である．また重量も5.5 kg と軽量で，一人でも搬送が可能である．

実際に制作した装置全体を**図３**に示す．操作パネルには，モータドライバ，回転数カウンタ，ロードセルアンプ（表示器）およびリセットスイッチが取り付けられている．モータドラ

表２　ロードセル（LUB-5KB）の仕様

定格容量	50N
非直線性	±0.03%RO 以内
ヒステリシス	±0.03%RO 以内
繰り返し性	0.03%RO 以下
定格出力	2mV/V（4000×10-6ひずみ）±0.3%
許容温度範囲	-20～70℃
温度補償範囲	-10～60℃
零点の温度影響	±0.003%RO/℃以内
出力の温度影響	±0.003%/℃以内
許容印加電圧	20V AC または DC
推奨印加電圧	1～12V AC または DC
入力抵抗	435Ω±60Ω
出力抵抗	350Ω±2Ω
保護等級	IP67（JIS C 0920）

表３　モータ（BLM5120-A2）の仕様

取付角寸法	90mm
定格出力（連続）	120W
シャフト／ギヤタイプ	丸シャフト
シャフト材質	鉄
減速比	－
電源入力 定格電圧	単相100-120V
電源入力 電圧許容範囲	-15～ +10%
電源入力 定格周波数	50/60Hz
電源入力 周波数許容範囲	±5%
電源入力 定格入力電流	3.3A
電源入力 最大入力電流	6.8A
定格トルク（モータ軸）	0.382N・m
瞬時最大トルク（モータ軸）	0.573N・m
定格回転速度（モータ軸）	3000r/min
速度制御範囲	80-4000r/min

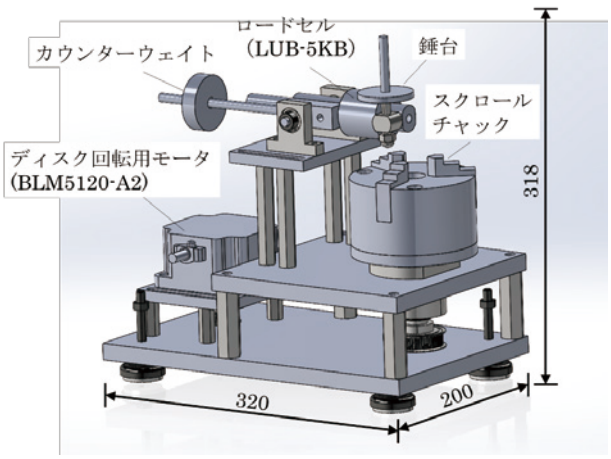


図２　ボールオンディスク試験機の装置本体3DCADモデル

イバはディスクを回転させるためのモータを制御するためのものである．回転数カウンタは，ディスクの回転回数を計測および表示し，設定した回転回数でモータへ停止信号を送る．また，ロードセルアンプは，摩擦力を表示し，設定した荷重に達するとモータへ停止信号を送る機能も有する．このロードセルアンプは，さらにデータロガー GL240（グラフテック）へ接続され，試験中の摩擦力を記録することが可能である．

4　摩擦試験

4．1　試験条件

本研究では，グリースA，グリースB，グリースCの３種類の市販されているグリースを用いた．これらの物性を**表４**に示す．また，これらの他に潤滑剤を用いないドライ状態での試験を実施した．なお，各条件おいて２回ずつ試験をおこなった．

試験条件を**表５**に示す．ディスク試験片は，材質がSUJ2で，表面粗さ Ra が0.30 μm および0.15 μm の２種類を用いた．ボール試験片は，材質がSUJ2で，直径が1/4 inch（約6.35 mm）を用いた．

4．2　試験結果

図４はしゅう動試験中の摩擦係数の変化の例である．潤滑剤を用いない条件では，500 LAP あたりまで摩擦係数が上昇し，以降0.4程度で一定に推移している．一方で，潤滑油を用いた各条件では，初期から摩擦係数が0.2以下を保っている．4000 LAP から6000 LAP までの摩擦係数の平均値を**図５**に示す．潤滑剤を用いた各条件において，摩擦係数は0.060から0.201の間に収まっている．境界潤滑状態での摩擦係数は0.01から0.2の範囲に収まる[8]ことから，本研究においては基本的に境界潤滑状態であったと考えられる．また，すべての条件で表面粗さが Ra = 0.30 μm の条件よりも Ra = 0.15 μm の条件のほうが小さい摩擦係数となっている．これは，境界潤滑状態であると考えられることから，表面粗さが小さいことで真実接触面積が大きくなり，摩擦係数に表れたのではないかと考えられる．

図６および**図７**に試験後のディスク表面の状態を示す．表

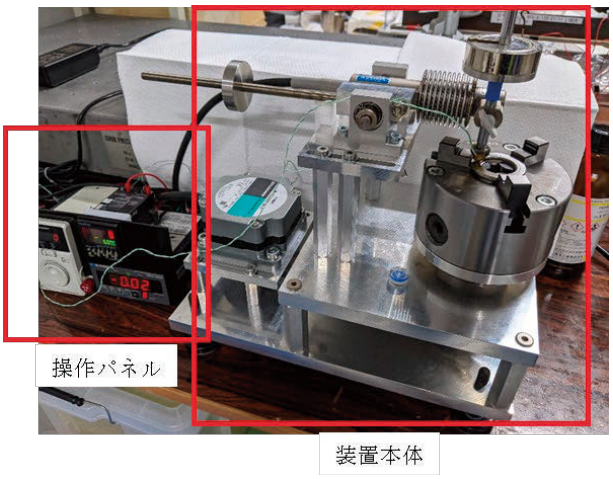


図３　製作した小型ボールオンディスク試験機

表４　試験したグリースの清元

グリース	グリースA	グリースB	グリースC
基油	流動パラフィン	鉱油	PAO
増ちょう剤	アルミニウムコンプレックス石けん	ウレア	リチウム石けん
ちょう度	310～340	280	325
基油の動粘度（40℃）[mm^2/s]	70	130	1050

表５　試験条件

最大接触面圧［MPa］	787
荷重［N］	1.96
塗布量［g］	0.3±0.03
旋回直径［mm］	30
しゅう動速度［mm/s］	80
回転回数［LAP］	6000
環境温度［℃］	20±5
環境湿度［%］	40～80

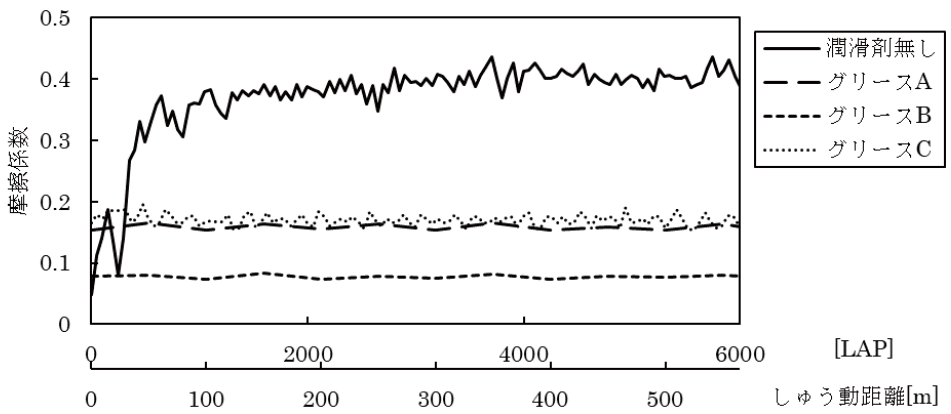


図４　しゅう動距離と摩擦係数の変化（材質：SUJ2，表面粗さ：0.30 μm，速度：80 mm/s，荷重：1.96 N）

面粗さによらず，潤滑剤無しの場合はしゅう動痕がはっきりと形成されているのが分かる．グリースを用いた場合は，しゅう動痕の形成が抑制され一部の条件で薄く確認できる程度である．

5　おわりに

本研究では，食品機械用潤滑剤の試験をおこなうため，恒温槽に収めることのできる小型のボールオンディスク試験機の製作をおこなった．その結果として，装置本体の外寸法が幅320 mm ×奥行200 mm ×高さ318 mm，重量が5.5 kg の試験機が完成した．また，本試験機により，グリースの性能評価をおこなうことが十分に可能であることを確認した．

謝　辞

本研究は，2021年度理工／建築・環境学会研究補助費を受けたものである．関係各所に深く感謝する．

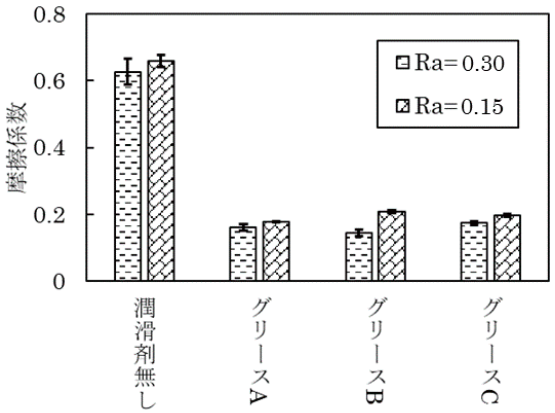


図５　各潤滑条件における摩擦係数の平均値

参考文献

1）中田英樹，中西祐輔，阿賀野静：食品機械用グリースの技術動向，トライボロジスト，66巻，１号（2021），pp.37-42.
2）渡邉絢子，水谷祐也：食品機械用潤滑油の開発，ENEOS Technical Review，56巻，３号（2014），pp.100-105.
3）柏谷智：食品加工衛生環境における潤滑剤の規格動向，トライボロジスト，52巻，５号（2007），pp.347-352.
4）出光興産 潤滑油部潤滑技術二課：絵とき工業潤滑剤基礎のきそ，日刊工業新聞社（2011），pp.218-219.
5）横山理雄：食品の低温流通と包装 ―とくにチルド包装と無菌化包装―，コールドチェーン研究，６巻，１号，(1980)，pp.2-15.
6）弟子丸順一：摩擦摩耗試験法，トライボロジスト，44巻，４号（1999），pp.248-253.
7）佐々木信也，志摩政幸，野口昭治，平山朋子，地引達弘，足立幸志，三宅晃司：はじめてのトライボロジー，講談社（2013），p.164.
8）長谷亜蘭：はじめての精密工学 トライボロジーの基礎，精密工学会誌，81巻，７号（2015），pp. 643-647.

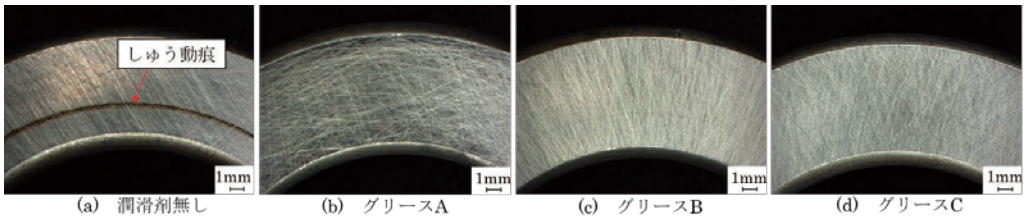


図６　試験後のディスク表面（材質：SUJ2，表面粗さ：0.30 μm，速度：80 mm/s，荷重：1.96 N）

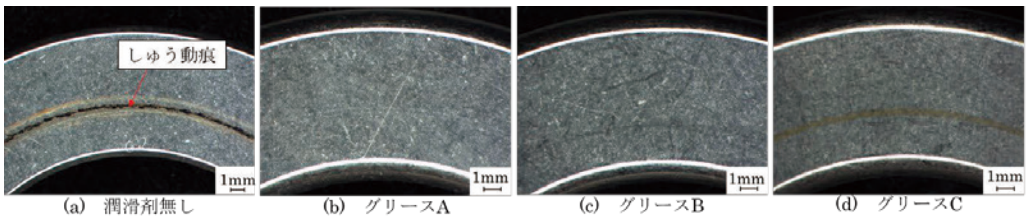


図７　試験後のディスク表面（材質：SUJ2，表面粗さ：0.15 μm，速度：80 mm/s，荷重：1.96 N）

理工 / 建築・環境学会「研究報告」投稿規程

1．投稿資格

投稿原稿の著者（連名の場合は，その中の１名以上）は，本学理工 / 建築・環境学会会員でなければならない.

2．著作権

理工 / 建築・環境学会研究報告に掲載された論文などについての著作権は，理工 / 建築・環境学会に帰属する.

また，外部から転載･引用の申請があった場合は，本会において検討の上，許可することがある．詳しくは，理工 / 建築･環境学会著作権規程による.

3．論文などの図書館ウェブサイト上での公開

掲載された論文などは，関東学院大学図書館ウェブサイト上に公開する．ただし，データの公開範囲は要旨のみとする.

4．原稿の種類

原稿は，**「研究論文（Research Paper)」**，**「技術論文（Technical Paper)」**，**「研究ノート (Research Note)」**および「**寄書 (Short Article)**」とし，理工学または建築・環境学に関連する領域の和文あるいは英文で書かれたものとする.

4.1 **研究論文**

⑴独創的な研究で，価値ある結論あるいは事実を示唆するものであること.

⑵原稿の長さは，図・表・要旨を含め，原則として刷り上がり**12ページ以内**とする.

⑶要旨は，内容をよく表現している英文300語以内で，本文冒頭に添付する.

4.2 **技術論文**

⑴理工学および建築･環境学に寄与する技術，設計，実験，試作などに関する事実あるいは結論を示唆するものであること.

⑵原稿の長さは，研究論文に準じる.

⑶要旨は，研究論文に準じる.

4.3 **研究ノート**

⑴速報性を有するか，また論文より内容が少ないものであること.

⑵原稿の長さは，図・表・要旨を含め，原則として刷り上がり**４ページ以内**とする.

⑶要旨は，内容をよく表現している英文200語以内で，本文冒頭に添付する.

4.4 **寄　書**

⑴本誌に掲載された記事についての討論，または本誌の関係領域に対する評論であること.

⑵原稿の長さは，図・表を含め，原則として刷り上がり**４ページ以内**とする.

5．投稿原稿の取扱い

5.1　原稿は，正・副各１部および別途定める指定方法で，理工 / 建築・環境学会編集委員会（学部庶務課内）に提出する.

5.2　原稿は，本投稿規程および投稿の手引き（別紙）に従って書くものとする.

5.3　投稿原稿の受理年月日は，編集委員会に提出された時点とする．ただし，原稿の書き方が「投稿の手引き」に従っていない場合には，受理しない.

5.4　原稿の採否は，編集委員会が決定する．なお，編集委員会は，原稿の内容について訂正を求めることがある.

5.5　理工 / 建築・環境学会研究補助費による報告は,「研究論文」あるいは「技術論文」として投稿し, 本文の末尾に,「本研究は,（西暦）年度理工 / 建築・環境学会研究補助費を受けたものである.」（あるいは英文の場合は，“This work was financially supported by the Society of Science and Engineering/Architecture and Environmental Design, Kanto Gakuin University in XXXX.”と明記しなければならない.

6．著者校正

著者校正は，原則として１回とする．なお，この時点で，印刷上の誤り以外の字句訂正は，原則として認めない.

7．別　刷

別刷は，50部を進呈する．50部以上の希望者は，原稿提出の際に，原稿表紙の該当欄に記入して申し込む．その経費は，実費を徴収する.

8．掲載後の訂正

8.1　印刷上の誤りについては，著者の申し出があった場合に限り，掲載する.

8.2　印刷上の誤り以外の訂正，追加などは，原則として取り扱わない．ただし，著者の申し出があり，編集委員会がそれを適当と認めた場合に限り，掲載することがある.

９．規程の改廃

この規程の改廃は，理工 / 建築・環境学会で行う．その後，工学部教授会に報告する．

付　則

この規程は，1998年４月１日から施行する．

付　則

この規程は，2004年４月１日から改正施行する．

付　則

１　この規程は，2013年10月２日から改正施行する．

２　前項の改正に係らず，2012年度までの工学会研究補助費については，なお従前の例による．

理工 / 建築・環境学会「研究報告」投稿の手引き

1．投稿の準備

1.1　表紙は，本会所定のものを使用する.

1.2　本文の作成は，下記の用紙を使用する.

⑴ワープロ使用の場合，市販の A4白紙.

⑵手書きの場合，本会所定の原稿用紙.

2．原稿の書き方

2.1　最近の理工 / 建築・環境学会「研究報告」の体裁を参考にして書く.

2.2　文章は簡潔に，原則として当用漢字，現代かな使いで書く.

2.3　学術用語は，文部科学省学術用語，または JIS 用語で書く.

2.4　単位は，原則として SI 単位を使用する.

2.5　ワープロの場合の A4用紙は，縦長・横書きとする．和文の場合は，１ページあたり全角23字×27行（３ページが刷り上がり１ページとなる），字間はベタ（英文字，数字は半角とする）でよいが，用紙左右の余白として50mm 以上を設けること．また, 英文（ワープロ）原稿の場合は, A4用紙に適当なフォントで書くものとするが, １ページあたり27行を目安とすること.

3．原稿の構成および長さ

原稿は,「原稿表紙」,「要旨」および「本文」（場合によっては「付録」も含む）からなるものとする．原則として，刷り上がり時の全体の長さは，**論文は12ページ以内，研究ノート・寄書は４ページ以内**とする．ちなみに，和文では，手書き原稿用紙８枚，ワープロ原稿用紙３枚，英文では A4用紙２枚が，それぞれ刷り上がり１ページに相当するので，図表等の刷り上がり寸法を考慮して，ページ数を見積ること.

4．原稿表紙

4.1　原稿種別：原稿の種類（**研究論文・技術論文・研究ノート・寄書**）を書く.

4.2　和文題名:原稿の内容を的確かつ簡潔に表現する題名であること. 例えば,「～に関する研究」などの表現はなるべく避ける．副題がある場合は，（　）で括る．また続報の場合は，括弧で括り，（第 n 報，～）と表現する.

4.3　英文題名：和文題目に準じる．“Studies on ～ ” などの表現はなるべく避ける．題目中の第１文字および名詞，形容詞，動詞の第１文字は大文字で書く.

4.4　著　者　氏　名：漢字およびローマ字で書き，学外者の場合は「所属学科」の欄に所属機関名を書く.

4.5　連　　絡　　先：原稿に関する連絡に当たるため，なるべく学内者とする.

4.6　別刷希望部数：進呈される50部以外に希望する部数を50部単位で記入する.

5．要　旨

5.1　要旨は，本文の内容が理解できるように英文と和文で書く.

5.2　要旨は，目的，方法および成果を簡潔に示すものであること.

5.3　英文要旨の長さは, 研究論文･技術論文で300語以内, 研究ノートで200語以内とする．和文要旨は, 英文要旨の和訳である.

5.4　英文要旨は，A4白紙に次の順序にしたがい，適当なフォントで１ページあたり50字×27行を目安に，ワープロで作成すること．和文要旨も，これに準じる.

⑴論文題名

⑵著者名

⑶所属

⑷要旨内容

⑸キーワード（５語以内）

6．本文

6.1　本文の形式は，特に限定しないが，緒言（緒論）および結言（結論）を明確にし，例えば,「**１．緒言**」,「**２．理論**」,「**３．実験方法**」,「**４．結果および考察**」,「**５．結言**」，次に「**文献**」,「**付録**」などの順にする．研究ノート，寄書についても，これに準じる.

6.2　文中の区分は，ポイントシステムにより明確にし，次の例による.

章	１．	２．
節	1.1	1.2
項	1.1.1	1.1.2

なお，それ以下の区分は⑴，⑵，⑷，⑹，……などとする.

6.3　脚注はなるべく避けること.

6.4　文献について

本文中の記載方法について, 参考文献, 引用文献は, 通し番号を付け, 本文の該当箇所に上付き添字[1)] または[2),3)] あるいは[4)~8)] のように示し，本文の末尾にまとめて記載する.

図表の転載は，原則として原図のまま使用し，図表名の直後に［文献＊）より転載］等と記述すること（＊は文献番号）. ただし，図表の場合，翻訳による引用は認められる.

6.5　句読点，括弧，ハイフンなどは，原稿用紙の１コマに書く．新しい行（文節）の初めは，１コマ空ける.

6.5.1　文字および用語

⑴文字は黒色とし，手書きの場合には楷書で鮮明に表記する.

⑵文章の区切りには, 読点（,）や句点（.）を用い, それぞれ１字分とする．また, 同格の単語を並べる場合は, 中点（･）を使用する.

6.5.2　文字の大きさ

文字の大きさは，本文，図表名および図表内の文字・数字・記号とも10ポイント（14級）前後とする.

6.5.3　見誤りやすい文字や記号

印刷や校正時のミスを防止し便宜を図るために，文中および図表の余白部に朱書で以下のように指示する.

⑴ギリシャ文字を使用する場合はその箇所に〔ギ〕を，立体活字の場合は〔立〕を，イタリック活字の場合は〔イタ〕と指示する．なお，ゴシック活字は量記号の場合のみとし，〔ゴ〕と指定する.

⑵まぎらわしい文字や記号は，カタカナ書きの発音を指示する.

［例］ローマ字，ギリシャ文字，数字の区別：O（オー）と０（ゼロ），r（アール）とγ（ガンマ），l（エル）と１（イチ），上ツキ・下ツキの指示，大文字・小文字の指示など.

6.6　本文中で図・表を引用する場合は，Fig.1，Fig.2，……，Table 1，Table 2，……と表現する.

6.7　数字および数式

6.7.1　数字

⑴数量や序数を表す数字はアラビア数字を使用し，漢字と結合して名称や概数を表す場合は漢数字を使用する.

例：10m，第４章

三角形，数百例，一条ねじ

一つの，二, 三の例，一例をあげると

⑵小数点および桁区切り

小数点は，0.123のように書き，.123のようには書かない．桁区切りについては，456789のように書き，456,789のようには書かない.

6.7.2　**数式**

⑴数式を文中に書く場合には，下記の形式Ａに示すように，１行におさまる表記法を用いる．行を改めて数式だけを書く場合には，できるだけ形式Ｂを使用する．また，必要に応じて式番号を括弧内に付ける．代数記号は，イタリック体とする.

形式Ａ	形式Ｂ
$(a + b)/(c + d)$	$\dfrac{a + b}{c + d}$

⑵文中に式番号を記載するときは，Eq.⑴，Eq.⑵……のように書く.

6.8　単位・量・数学・化学記号

6.8.1　**単位・量記号**

単位および量記号は，原則としてSIによる．ロマン体（立体）とする.

6.8.2　**数学記号**

数学記号は，「JIS Z 8201」（数学記号）による．ロマン体（立体）とする.

6.8.3　**化学記号**

化学記号は万国化学記号による．ロマン体（立体）とする.

6.9　使用機器，サンプル，試薬等の製造会社名，形式，提供者名などは，謝辞に記載する.

7．図（写真を含む）および表

7.1　図表の選択

図（写真を含む）および表は，類似のものが重複しないように十分検討し，本文を理解するために必要な代表的なものに限定するとともに，その内容を本文中で詳細に言及し，読者が十分に理解できるようにしなければならない．指定の図表用紙に記載すること．

図の描き方は，原則として「JIS B 0001」および「JIS Z 8310」による．

7.2　図表の内容，図番，図名，表番および表名

⑴図表は，原則としてA4白紙に書き，１枚１図あるいは１表とする．提出されたものが，版下となるので，鮮明な図表を用意すること．なお，図表のトレースを希望する場合は，編集委員会までその旨連絡すること．この場合の料金は実費を徴収する．

⑵図番または表番は英語で記述する．また，図番および表番は，それぞれ Fig.1，…，および Table 1，…のように通し番号とする．

⑶図表の内容はすべて英語とする．図表中の文字もそのまま縮小されて写真製版されるので，縮小されても最低２mm の高さになるように, 図表中にレイアウト（切り貼りなど）すること . 線の太さ, 文字の大きさなどに注意して黒インクで描く．図中の文字・数字・記号などはレタリングガイドを使用するか，ワープロで印字したものを貼り込む．

⑷図表の刷り上がり寸法は，原則として横６cm，13cm のいずれか２種類とする．希望の刷り上がり横寸法（６cm あるいは 13cm）を余白に朱書しておくこと．

⑸図番および図名は図の下部に，表番および表名は表の上部に書く．

⑹図表の挿入位置は，本文原稿の右余白に明記する．

⑺写真は図と同様に扱い，コントラストの明瞭なものを A4白紙に貼付する．カラー写真は刷り上がりは白黒となるが，特にカラーでの掲載を希望する場合は，その旨編集委員会まで連絡のこと．この場合の料金は実費を徴収する．

⑻不鮮明な図表に対しては，編集委員会から再提出を指示することがある．また，編集委員会の判断で図表のトレースを印刷所に依頼することがある．この経費は，実費を徴収する．

8．文献（引用文献・参考文献）

8.1　文献の選択

文献は，特に必要とするものにとどめ，一般に公表されていない文献，例えば配布を限定された委員会報告や社内報告などは，やむを得ない場合を除き文献としない．

8.2　著作者の許諾を得ずに引用できる範囲

執筆しようとする記事のなかで，他の著作物（文献）を引用する際は，以下の二つの条件を同時に満足する場合を除き，原則として事前に当該文献の著作者の許諾を得なければならない．

⑴自分の著述が〈主〉で，引用部分が〈従〉である場合．

⑵引用の目的が公正な範囲を逸脱していない場合．すなわち，自分の意見を補強したり，他人の意見を批評する等の目的で引用する場合．

8.3　文献を引用・参考にする際の履行義務

他の著作物を引用・参考するにあたっては，許諾の必要性の有無に拘らず，以下の事項を順守すること．

⑴出所（書誌事項）を明示すること．この際，連名の著作者を一人で代表させたり，題目を省略したりすることは，著作者人格権の立場から好ましくない．

⑵引用箇所を明確にすること．ただし，要約，翻訳による引用は認められる．

⑶図表の転載は原則として原図のまま使用し，図表名の直後に［文献＊）より転載］等と記述すること
（＊は文献番号）．ただし，図表の場合，翻訳による引用は認められる．

8.4　文献の記載方法

⑴雑誌の場合

著者名：題目，雑誌名（省略不可），巻，号，ページ（例えば ppX-Y）（西暦発行年）の順に記載し，著者名は連名者も含めて全員の姓名（フルネーム）を記載する．

［例］

１）設計太郎：CAD 設計論，設計工学，23, 12, pp11-18 (1994).

２）Boyd, J., Jones, P. and Raimondi, A. A.：Bearing Theory in Analysis and Design of Journal Bearings, J. Appl. Mech., 73, 2, pp298-315 (1951).

⑵書籍の場合

著者名：書籍名，ページ（例えば ppX-Y），発行所，（西暦発行年）の順に記載する．

［例］

1）製図花子：機械設計製図の実際と理論，pp132-145，川三書房，(1978).

2）Douglas, R. A.：Introduction to Solid Mechanics, pp53-60, Wandsworth Pub. Co., (1963).

9．付録

本文中に入れると論旨が中断したり，煩雑になる事柄は，付録として「文献」の後に入れる．付録をつける場合は，本文中に付録に記載したことを述べる．

付録に出てくる図表および本文とは関係のない数式は，本文とは独立した図・表・式番号をつける．例えば，Eq. (A-1), Fig. A-1，Table A-1のようにする．

10. 原稿の提出

表紙や内容を確認した上で，正・副各１部（表紙，本文，図，表，英文要旨，和文要旨）を提出し，かつ，指定のメールアドレスへ Word データをもって提出する．

付則

この手引きは，1998年４月１日から施行する．

付則

この手引きは，2004年４月１日から改正施行する．

付則

この手引きは，2013年10月２日から改正施行する．

研 究 報 告　Vol. 65　（通巻112号）

2022年3月1日　印刷・発行 ©

編集・発行　関東学院大学理工／建築・環境学会

〒236-8501　横浜市金沢区六浦東1丁目50－1　☎045－786－7096

印刷・製本　株式会社ポートサイド印刷

JOURNAL OF TECHNOLOGICAL RESEARCHES

Society of Science and Engineering/Architecture and Environmental Design, Kanto Gakuin University

Vol. 65
March 2022

CONTENTS

Ayako KURI, Ryota UCHIYAMA, Kojun TSUNODA, Hirokazu IIDA, Kazuyoshi KAWAHARA: Chemical structure of glyceroglycolipids isolated from *Leuconostoc mesenteroides* ····· 1

Makoto ITAKURA, Kazuaki TOMONO: Fabrication of Si-based anode materials using bamboo charcoal/carbon nanotube mixed substrate and their electrochemical evaluation ····· 7

Makoto ITAKURA, Akinobu HANAYA, Itsuou OH, Kazuaki TOMONO: Inhibition of Interlayer Metal Complex Ion Desorption Using the Coated Film of Layered Manganese Oxide with Long-Chain Alkylammonium Ions as Interlayer Ions and Improvement of Pseudocapacity by Light Irradiation ····· 13

Riku OKIGUCHI, Kazuaki TOMONO: Development of high-performance capacitor electrodes utilizing $[Co(en)_3]Cl_3/MnO_2$ on a bamboo charcoal/carbon nanotube film ····· 21

Tomoya HOTTA, Takumi HASEGAWA, Akito TOJIMA: Design and Manufacture of Chain Elongation Experimental Device ····· 29

Ryosuke SATO, Keigo NISHIZAWA, Reo MIWA, Norifumi MIYANAGA: Evaluation of Grease Flow on Raceway using Particle Image Velocimetry ····· 35

Mikinari TAKADA, Mao HAMAMOTO, Hiromasa YAGYU: Processing Cross-sectional Shape Control of Micropowder Blasting using Dynamic Viscoelasticity of Mask ····· 41

Tomoe MOTOHASHI, Naoya MAKIMOTO: Minimum required number of turns for "Nine Tiles" ····· 47

Junichi IZUMO, Nguyen Duy PHONG, Kenzo SEKIJIMA: Relaxation Test of Aramid Fiber Rope ····· 55

Wataru KAMBE, Masaharu MANIWA, Tatsuki YAMAZAKI, Akihiro UMAKAWA, Soichiro NAKANO: REPAIR EFFECT USING HARDWARE ON DAMAGED BEARING WALLS ····· 63

Wataru KAMBE, Hirofumi IDO, Yasunobu NODA, Kento SUZUKI: A STUDY ON EVALUATION METHOD FOR PLASTIC BUCKLING STRENGTH OF GLULAM AND LVL ····· 71

Asato TAKEI, Tomoya HOTTA, Taisuke MIZUNO: Design and Manufacture of Small Ball-on-Disk Tester for Developing Lubricants Used in Food Machinery ····· 77